I.

Zur Konstitution des 3-Methyl-Menthadiens.

II.

Synthese des $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadiens aus Citronellal.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

EDWIN ABEGG

aus Horgen (Zürich)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1919

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548209_0072

I.

Zur Konstitution des 3-Methyl-Menthadiens.

II.

Synthese des $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadiens aus Citronellal.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

EDWIN ABEGG
aus Horgen (Zürich)

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1919

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter*.

Basel, den 8. Juli 1919.

Prof. Dr. H. Zörnig
Dekan.

DEM ANDENKEN MEINES LIEBEN VATERS
MEINER MUTTER

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

I.

Zur Konstitution des 3-Methyl-Menthadiens.

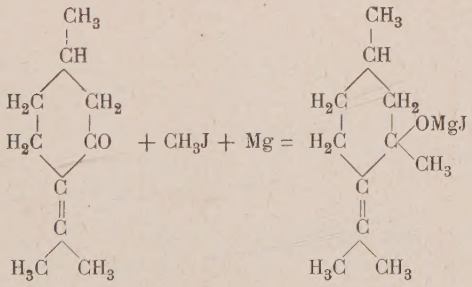
Theoretischer Teil.

Einleitung.

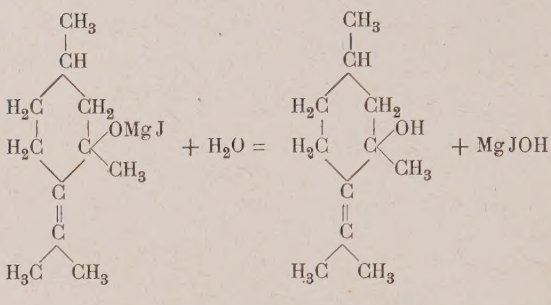
Zum Zwecke der Untersuchung der optischen Eigenschaften von Terpenkohlenwasserstoffen ist im hiesigen Laboratorium eine Reihe homologer Terpene durch Einwirkung von Magnesiumhalogenalkylen auf cyklische Ketone und Aldehyde dargestellt worden [1]).

Zur einwandfreien Feststellung der Konstitution dieser Körper müssen sowohl die optische Untersuchung derselben, als auch ihre bei der Oxydation respective Ozonisation entstehenden Zerfallsprodukte herangezogen werden. Nachfolgende Arbeit soll ein Beitrag sein zur Aufklärung der Konstitution des Kohlenwasserstoffes, der aus Pulegon mit Magnesiummethylhalogenid entsteht — des Methylmenthadiens oder Methylpulegens.

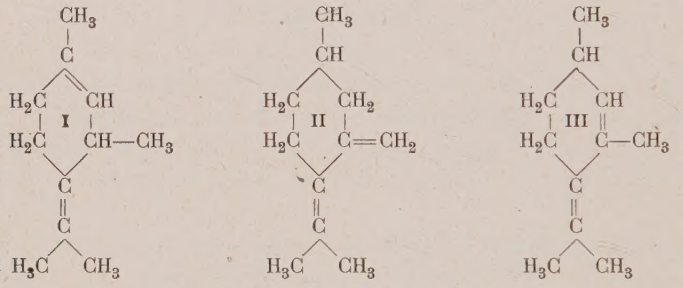
Synthese des Methylmethadiens.



[1]) Rupe und Lichtenhan B. *39* (1906) 1119. — Rupe und Emmerich B. *41* (1908) 1393, 1750. — Rupe und Ebert B. *41* (1908) 2067. — Rupe und Kerkovius B. *44* (1911) 2702.

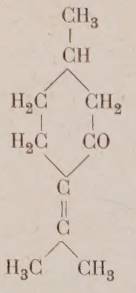


Durch Wasserabspaltung aus dem tertiären Alkohol, dem Methylpulegol, entsteht ein Kohlenwasserstoff, dem folgende Konstitutionsformeln zugeschrieben werden können:



Die Formel I des Kohlenwasserstoffes lässt sich durch Wanderung des Wasserstoffatomes am Kohlenstoff 1 unter gleichzeitiger Verschiebung der Äthylenbindung der Stellung 2 in die Stellung 1 erklären. Diese Annahme stützt sich auf die von Wallach[1]) konstatierte leichte Beweglichkeit der Doppelbindungen in den Terpenkohlenwasserstoffen.

Die Synthese des Methylmenthadiens wurde zuerst von Grignard[2]) ausgeführt durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Pulegon.



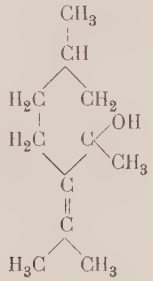
[1]) B. *39* (1906) 2504. — B. *40* (1907) 593.

[2]) Annales de l'université de Lyon *1901*, 94, C. *1901, II*, 624.

Später haben Rupe und Emmerich[1]) denselben Körper auf die gleiche Weise wie Grignard dargestellt und ihn zum Versuche der Konstitutionsaufklärung mit Permanganat aboxydiert.

Da aber keine identifizierte Abbauprodukte isoliert werden konnten, wurde diese Aufgabe von Rupe, Schobel und Abegg[2]) wiederum in Angriff genommen.

Bei der Darstellung des Methylmenthadiens entsteht als Zwischenprodukt ein tertiärer Alkohol, der schon von früheren Autoren, sowie auch von Schobel als äusserst unbeständig erkannt worden ist; es war nicht möglich, diesen Alkohol, das 3-Methylpulegol(3)



in reiner Form abzuscheiden und zur Analyse zu bringen, da er sehr rasch Wasser abspaltet und in das Methylmenthadien übergeht.

Während ich im allgemeinen diese Tatsache bestätigen konnte, gelang es mir doch einmal, unter den im experimentellen Teil[3]) näher ausgeführten Bedingungen den tertiären Alkohol in reinem Zustande zu erhalten und davon eine Elementaranalyse zu machen.

Die Darstellungsweise des Methylmenthadiens ist im grossen ganzen die gleiche geblieben, jedoch wurden einige Abänderungen bei der Herstellung und der Zersetzung des Grignard'schen Reaktionsproduktes vorgenommen und die Wasserabspaltung nach verschiedenen Methoden ausprobiert.

Nachfolgende Tabelle gibt Aufschluss über die von den verschiedenen Autoren für den Kohlenwasserstoff erhaltenenen Werte.

---

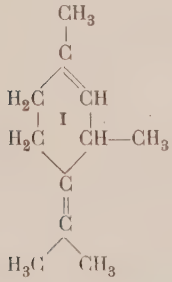
[1]) B. *41* (1908) 1750 und Emmerich, Dissertation, Basel 1908.
[2]) B. *45* (1912) 1528 und Schobel, Dissertation, Basel 1912.
[3]) Siehe Seite 17.

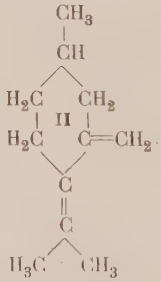
Siedepunkt	d_4^{20}	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_{\beta-d}$	$M_{\gamma-d}$	$[\alpha]_D^{20}$	
Ber. für $C_{11}H_{18}\overline{=}\overline{2}$		49,86	49,57	50,53	51,11	0,96	1,54		Auvers u.
	0,8377	50,35	50,03	51,12	51,77	1,08	1,74		Eisenlohr
Grad								Grad	
63 –65 (11 mm)	0,8369	50,23	49,93	51,03	51,69	1,10	1,76	– 82,87	Schobel
70 –71 (16 „)	0,8369	50,16						– 82,10	„
62,5–63,5 (11,5 „)	0,8349	50,07						– 114,30	Abegg
62,2–63,2 (10,5 „)	0,8351	50,22						– 119,92	„
61,2–61,9 (10,5 „)	0,8349	50,12						– 115,13	„
62 –63, (11,5 „)	0,8327	50,39						– 142,42	„
Mittel		50,20							
EM		0,34	0,36	0,50	0,58	0,14	0,22		
EΣ		0,23	0,24	0,33	0,39	14,29%	14,58%		

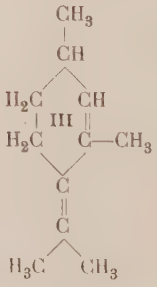
Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, stimmen die refraktometrischen Daten gut miteinander überein. Auffallend ist indessen der grosse Unterschied in der optischen Aktivität zwischen meinem Kohlenwasserstoff und demjenigen von Schobel, wobei aber zu erwähnen ist, dass von Schobel die Wasserabspaltung mit Oxalsäure vorgenommen wurde, während ich hierzu Essigsäureanhydrid und Natriumacetat verwendete.

Konstitution des Methylpulegens.

Nach der Darstellungsweise[1]) dieses Kohlenwasserstoffes sind die drei folgenden Formeln möglich:







Grignard[2]) nahm die Formel II an. Ruppe und Emmerich[3]) hielten die Formel I für wahrscheinlich.

[1]) Siehe Seite 7.
[2]) Annale de l'université de Lyon *1901*, 94 (C. *1901, II*, 624).
[3]) B. *41* (1908) 1750.

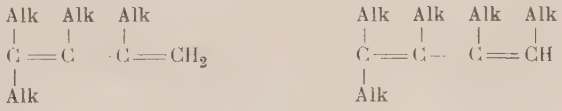
Aus der optischen Untersuchung allein lassen sich keine absolut sichern Schlüsse ziehen. Die gefundenen Zahlen zeigen, dass das Methylpulegen nur eine sehr kleine Exaltation aufweist; immerhin ist eine solche vorhanden, jedoch ist sie so klein, dass sie an der Grenze dessen steht, was noch als Exaltation bezeichnet werden kann. Etwas deutlicher tritt allerdings die Exaltation der Disperson hervor.

Auwers und Eisenlohr[1]), welche ebenfalls zu dieser Frage Stellung genommen haben, äussern sich darüber wie folgt: »Auf Grund der optischen Untersuchung lässt sich eine Entscheidung in diesem Falle überhaupt nicht treffen.« Sie führen die geringe Exaltation auf eine dreifach gestörte Konjugation in den Formeln II und III zurück.

Neuere Forschungen dieser Autoren auf dem Gebiete der spektrochemischen Konstitutionsbestimmung scheinen nun aber doch auch für diesen Körper etwelche Aufklärung zu geben.

Die Körper, welche nach Formel II und III gebaut sind, besitzen ein System konjugierter Doppelbindungen, und zwar ist in beiden Fällen die Konjugation gestört durch das Hinzutreten von Seitenketten, sowohl an die »zentralen« C-Atome als auch an die »endständigen« C-Atome. Im ersten Fall sprechen wir von einer Konjugation mit »zentraler Störung«, im zweiten Fall von einer solchen mit »lateraler oder seitlicher Störung«. Diese Begriffe sind von Auwers und Eisenlohr eingeführt worden.

Nachfolgende schematische Darstellung gibt uns ein Bild über die Art der Störung in dem konjugierten System der Körper II und III:



Daraus ersehen wir, dass der Körper II ein System konjugierter Doppelbindungen aufweist mit einer »doppelt zentralen« und einer »einfachen lateralen Störung«. Dagegen hat das System des Körpers III eine »doppelt zentrale« und eine »doppelt laterale Störung«.

An Hand eines ausgedehnten Beobachtungsmaterials haben nun Auwers und Eisenlohr[2]) den Einfluss dieser Störungen auf das optische Verhalten solcher Körper eingehend untersucht und

---

1) B. *43* (1910) 830.

2) Journal f. prakt. Chem. *82* [2] (1910) 65; *84* [2] (1911) 7. — B. *43* (1910) 806; B. *45* (1912) 2764.

dabei gefunden, dass ganz allgemein der Zutritt von Seitenketten an die zentralen Kohlenstoffatome eines konjugierten Systems dessen optische Wirkung herabsetzt. Auch pflegt mit steigender Zahl derartiger Seitenketten die optische Anomalie solcher Substanzen, namentlich in bezug auf ihr Brechungsvermögen, immer mehr verringert zu werden. Substituenten, die an die endständigen Kohlenstoffatome einer Konjugation treten, können deren optische Wirksamkeit ebenfalls vermindern. Der Einfluss solcher »seitlicher« oder »lateraler Störung« ist besonders stark, wenn in dem konjugierten System bereits eine zentrale Störung vorhanden ist. In solchen Fällen kann durch Zutritt aussenstehender Substituenten sogar der noch vorhandene Rest optischer Anomalie völlig vernichtet werden. Der Einfluss störender Substituenten kommt nun allerdings bei der Dispersionsexaltation lange nicht in dem Masse zur Geltung wie dies bei den Refraktionswerten der Fall ist. Verbindungen mit solchen konjugierten Systemen, deren Refraktionszahlen nur noch eine schwache oder fast gar keine Exaltation aufweisen, lassen daher meistens noch eine Exaltation der Dispersionswerte erkennen, welche auf das Vorhandensein eines gestörten konjugierten Systems schliessen lassen.

Durch diese von Auwers und Eisenlohr gefundenen Gesetzmässigkeiten lassen sich die kleinen Refraktionszahlen und die immerhin etwas ausgeprägtere Dispersionsexaltation des Methylmenthadiens erklären. Daraus geht auch hervor, dass ein Körper von der Formel II höhere Refraktions- und Dispersionsüberschüsse aufweisen müsste als ein solcher von der Formel III.

Zum endgültigen Entscheid, welche Konstitution dem Methylmenthadien zugesprochen werden kann, müssten wir die Normalwerte der beiden in Frage kommenden Systeme kennen und sie mit den gefundenen optischen Daten des Methylmenthadiens vergleichen. Leider liegt zur Zeit noch zu wenig Vergleichsmaterial vor, welches die Aufstellung von solchen Normalwerten ermöglichen würde.

Das Vorhandensein des Körpers nach Formel II scheint aus Analogiegründen ausgeschlossen zu sein, da nach Wallach und Thölke[1]) für einen aus Menthon mit Magnesiumjodmethyl dargestellten Körper eine semicyclische Doppelbindung nicht anzunehmen ist.

Der oxydative Abbau sollte nun nähere Aufschlüsse über die Konstitution dieses Körpers geben. Während Emmerich bei der

[1]) A. *323* (1902) 153. Siehe auch Grignard, Annales de l'université de Lyon *1901*, 94, C. *1901*, II, 624 und Zelinsky, B. *34* (1901) 3256.

Oxydation mit Permanganat neben etwas Aceton und schmierigen Säuren nur eine kleine Menge einer kristallisierenden Säure vom Schmelzpunkt 153°—154° und der empirischen Formel $C_3 H_6 O$ erhielt, die er nicht weiter untersuchen konnte, ist es mir gelungen, in grösserer Ausbeute neben Aceton, Oxalsäure und Essigsäure, γ-Methyl-δ-acetyl-valeriansäure zu erhalten, welche durch ihr Semicarbazon festgestellt wurde. Aus der alkalischen Lösung der Abbauprodukte liessen sich zudem noch geringe Mengen neutraler Substanzen mit Äther extrahieren, die aber wegen Materialmangels nicht weiter untersucht werden konnten. Bei Anwendung von Permanganat in höherer Konzentration konnte in geringer Ausbeute noch eine kristallisierte Säure vom Schmelzpunkt 149° erhalten werden.

Die γ-Methyl-δ-acetyl-valeriansäure entsteht auch bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes mittels Ozons und zwar in bedeutend besserer Ausbeute. Infolgedessen wurde zur weitern Darstellung dieser Ketosäure der Kohlenwasserstoff auf verschiedene Art der Ozonisation unterworfen; hierbei erwies sich Chloroform als besonders zweckmässiges Lösungsmittel. Eben diese Säure wurde auch erhalten bei der Oxydation des bei der Ozonisation als Nebenprodukt entstehenden Aldehydes unbekannter Zusammensetzung und auch bei der Destillation des Ozonides unter vermindertem Druck[1]).

Aus der Formel der γ-Methyl-δ-acetyl-valeriansäure

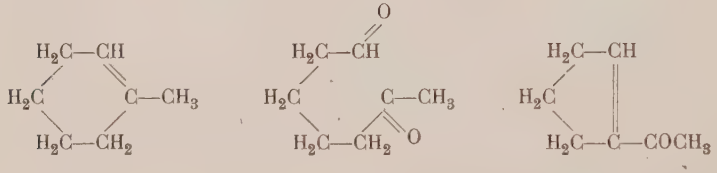
$$CH_3—CO—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_2—COOH$$

kann nun geschlossen werden, dass dem Methylpulegen die Formel I[2]) nicht zukommt, die refraktometrische Untersuchung unterstützt diese Folgerung, da ein Körper dieser Konstitution weder eine Exaltation der Molekularrefraktion noch eine solche der Dispersion aufzuweisen hätte. Die Entscheidung musste nun noch offen bleiben zwischen Formel II und III, da beide die gefundene Ketosäure als Abbauprodukte liefern können. Die vorher aus Analogieschluss getroffene Annahme schliesst aber Formel II aus, sodass der Formel III, als Bild für die Konstitution des Methylpulegens am meisten Berechtigung zugesprochen werden muss. Diese Formel erklärt auch am ehesten die kleinen Exaltationen der Refraktion und Dispersion; bei einem Körper der

[1]) Siehe Seite 34.
[2]) Siehe Seite 10.

Formel II müssten diese Werte jedenfalls deutlicher hervortreten als dies bei der untersuchten Substanz der Fall ist.

Wie schwierig es aber ist, aus den beim oxydativen Abbau erhaltenen Körpern auf die Konstitution der untersuchten Substanz zu schliessen, geht aus den Beobachtungen von W. H. Perkin jun. und O. Wallach[1]) hervor; diese zeigen uns, dass die Permanganatoxydation gar nicht immer so typisch verläuft wie man gewöhnlich annimmt. So haben diese Autoren aus dem Δ^1-Methylcyklohexen durch Oxydation mit Permanganat Δ^1-Acetylcyklopenten erhalten durch Ringschluss des intermediär gebildeten Acetylaldehyds.



Natürlich kann nun die Oxydation noch weiter gehen und so Abbauprodukte liefern, deren Konstitution nur schwer einen Schluss auf diejenige des Ausgangsmaterials zulassen.

Hier hätte übrigens schon die Bildung des Δ^1-Cyklopentens zu der Vermutung Anlass geben können, dass ein pentacyklischer Kohlenwasserstoff mit einer zwei Kohlenstoffatome enthaltenden Seitenkette vorgelegen hätte, während es tatsächlich ein hexacyklischer Körper gewesen ist.

---

[1]) B. 42 (1909) 145.

Experimenteller Teil.

Reinigung des käuflichen Pulegons.

Als Ausgangsmaterial wurde das von Schimmel & Cie. in Leipzig in den Handel gebrachte Pulegon verwendet; dieses wurde noch über die Bisulfitverbindung wie folgt gereinigt:

1500 gr Pulegon mischte man mit 3 l Bisulfit und 900 ccm Alkohol, füllte damit verschiedene Flaschen bis zur Hälfte und liess unter öfterem Umschütteln, bis die Masse fest war, stehen, was etwa 14 Tage in Anspruch nahm. Die Flüssigkeit wurde nun abgenutscht, die Bisulfitverbindung gut ausgepresst, dann wurde die trockene Masse in einem Kupferkolben mit verdünnter Natronlauge verseift, das reine Pulegon mit Wasserdampf abgeblasen, in Äther aufgenommen und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde unter vermindertem Druck destilliert:

Destillation von 100 gr des gereinigten Pulegons.

Druck	Badtemperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
11	110—112	95— 96	Vorlauf 3
	112	97— 99	Hauptfr. 82
	112—115	100—102	9
	115—125	103—106	3

Im Kolben verblieb ein Rückstand von gelbem Harz.

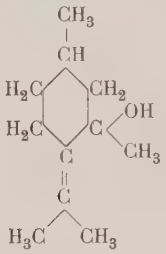
Zur Kontrolle des käuflichen Pulegons wurde auch dieses der Rektifikation unterworfen.

Druck	Badtemperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
11	108—112	93— 97	Vorlauf 3,3
	114	97— 98	Hauptfr. 63,5
	114—117	98—102	22,4
	119—122	104—106	6,1

Da beide Produkte ziemlich gleiche Destillationsresultate gaben, wurde in der Folge von der zeitraubenden Reinigung über die Bisulfitverbindung Umgang genommen und das käufliche Pulegon vor der Verarbeitung jeweils nur der Destillation unterworfen.

Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf Pulegon.

3-Methylpulegol.



Versuch 1.

Auf ein Gemenge von 10 gr Magnesiumspähnen und 80 gr trockenem Äther liess man in kleinen Portionen Methylbromid einwirken. Um die Reaktion schneller einzuleiten, wurden einige Kristalle Jod hinzugegeben. Sobald die Reaktion eingesetzt hatte, was sich durch eine milchige Trübung anzeigte, wurde der Kolben in eine Kältemischung gestellt und unter kräftigem Turbinieren so lange Brommethyl zugefügt, bis keine Magnesiumspähne mehr vorhanden waren.

Zu diesem Reaktionsprodukt liess man 40 gr gereinigtes Pulegon zufliessen, liess 24 Stunden stehen und zersetzte dann das Produkt bei guter Kühlung mit eiskalter konzentrierter Chlorammonlösung.

Nach dem Ausäthern wurde zur Entfernung des vorhandenen Broms der Auszug mehrmals mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, dann über Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert.

Destillation des Reaktionsproduktes

Druck	Badtemperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
11	85— 87	65—68	Vorlauf 2
	90—100	70—81	10
	102—108	81—85	12
	114—117	85—95	8
	118—125	96—99	2

Rückstand Harz.

In der Annahme, es sei in den Fraktionen noch unverändertes Pulegon vorhanden, versuchte man, dasselbe als Oxim zu entfernen. Man vereinigte die Fraktionen wieder und setzte die für 15 gr Keton berechneten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumacetat, die vorher in möglichst wenig Wasser gelöst wurden, hinzu, dann noch soviel Alkohol bis zum Verschwinden der beiden Schichten; darauf liess man einige Zeit stehen, kochte kurze Zeit am Rückflusskühler und unterwarf das Ganze der Wasserdampfdestillation.

Das Öl in der Vorlage wurde in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers rektifiziert.

Druck	Bad-temperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
11,5	80–82	63–65	2,5
	85—87	66—68	8,6
	90—95	70—80	6,7
	102	82—85	3,3
	108—114	90—96	6

Rückstand Harz.

Diese Destillation ergab keine einheitlichen Produkte, sondern Mischfraktionen von 3-Methylpulegol und dem durch Wasserabspaltung entstandenen Kohlenwasserstoff. Es wurde nun versucht, durch andere Versuchsbedingungen den Alkohol zu erhalten.

Versuch 2.

Diese Synthese wurde in der Weise durchgeführt, dass man so starke Kühlung dabei anwandte, dass der Äther weder beim Zutropfenlassen des Pulegons, noch beim Zersetzen mit Chlorammonium zum Sieden kam. Die Herstellung des Methylmagnesiumbromids wurde ebenfalls modifiziert. In Versuch 1 wurde das Brommethyl in Hofmann'schen Enten verdichtet und tropfenweise mit dem Magnesium in Reaktion gebracht. Bei den folgenden Versuchen wurde das Brommethyl in einem schwachen Strom (etwa 1 Blase pro Sekunde) durch zwei mit Schwefelsäure beschickte Waschflaschen geführt und so getrocknet, direkt gasförmig in den Äther des Reaktionskolbens geleitet. Der Äther wurde so stark gekühlt, dass sich das eingeleitete Brommethyl sofort verdichtete. Im übrigen wurde gleich verfahren wie bei Versuch 1.

Die Destillation des Reaktionsproduktes aus 40 gr Pulegon gab folgendes Resultat:

Druck	Bad-temperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
10	110—112	67— 92	2
10,5	116	93— 94	21,5
	120—126	95— 96	12,5
	126—133	98—101	2,6

Rückstand. Harz.

Versuch 3.

Bei diesem Versuch wurde das Grignard'sche Salz mit 10% Schwefelsäure bei starker Kühlung (-10^0) zersetzt, im übrigen wurde nach Versuch 2 gearbeitet. Destillation des mit 10% Schwefelsäure zersetzten Reaktionsproduktes aus 40 gr Pulegon:

Druck	Bad-temperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
14,5	120	65— 80	2
13,5	122—132	90— 99	20,7
	132—150	99—101	9

Rückstand Harz.

Bei Fraktion 90^0 — 100^0 beobachtete ich das Auftreten von Wassertropfen, was auf Bildung von Kohlenwasserstoff hinweist.

Fast quantitativ wurde der tertiäre Alkohol nach den Bedingungen von Versuch 2 erhalten, wobei man die Grignard'sche Reaktion und die Zersetzung des daraus entstehenden Salzes bei möglichst tiefer Temperatur vornahm. Es ist mir bei spätern Versuchen, das 3-Methyl-Pulegol herzustellen, nie mehr gelungen, dasselbe in so reiner Ausbeute zu erhalten. Selbst bei vorsichtiger Destillation und Vermeidung von Überhitzung spaltete sich immer ein wenig Wasser ab, was eine mehr oder weniger grosse Beimengung von Kohlenwasserstoff zur Folge hatte.

10 gr des bei 93°—94° (10,5 mm) siedenden Alkohols wurden unter atm. Druck destilliert, wobei man beobachtete, dass sich Wasser unter Knattern abspaltete; die Wasserabspaltung war aber nicht quantitativ, denn bei einer nochmaligen Rektifikation des Destillates wurde wieder das Auftreten von Wassertropfen festgestellt.

Weitere 10 gr obiger Fraktion wurden mit 10 gr Essigsäureanhydrid und 5 gr entwässertem Natriumacetat 3 Stunden am Rückflusskühler auf Siedetemperatur erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, mit Soda durchgeschüttelt bis zur alkalischen Reaktion, dann ausgeäthert und destilliert.

Druck	Bad-temperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
12,5	86	62	Vorlauf
10,5–11,6	96—100	66—68	5
11,5	100—120	68—91	2,5

Diese Destillation zeigt, dass aus dem 3-Methyl-Pulegol das von Emmerich beschriebene 3-Methyl-$\Delta^{1,4(8)}$-Menthadien entstanden ist. Den Alkohol selbst, welcher intermediär entstanden sein muss, hat Emmerich nicht beobachten können, er ist aber in den höher siedenden Anteilen des Kohlenwasserstoffes als Mischfraktion zu vermuten.

Der tertiäre Alkohol, 3-Methyl-Pulegol, ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, siedet unter 10,5 mm Druck bei 93°—94° und riecht schwach mentholartig. Sein spezifisches Gewicht ist $D_{20} = 0{,}9109$.

Der Alkohol ist sehr unbeständig, da er leicht Wasser abspaltet und dabei in den Kohlenwasserstoff übergeht; schon beim Abdestillieren des Äthers spaltet er zuweilen Wasser ab. Bei der Destillation unter vermindertem Druck kommt es gelegentlich zu spontaner Wasserabspaltung. Es geschieht dies häufig, wenn grosse Quantitäten des Alkohols destilliert werden. Bei einer Destillation von 130 gr dieses Körpers trat die Abspaltung so heftig ein (sobald die Temperatur von ca. 95° erreicht war), dass dabei der Kolben zertrümmert wurde.

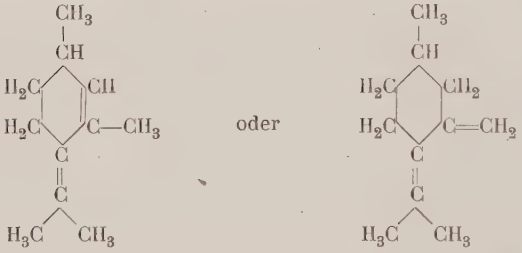
Verbrennung.

0,1981 gr Substanz gaben 0,5691 gr CO_2 0,2144 gr H_2O.
0,2082 » » » 0,6043 » » 0,2298 » »
0,2589 » » » 0,7417 » » 0,2763 » »

Auf Alkohol $C_{11}H_{20}O$

berechnet:	gefunden:
C = 78,50% H = 11,98%	C = 78,35% H = 12,11%
	C = 79,15% H = 12,34%
	C = 78,44% H = 11,93%

3-Methylpulegen.



Dieser Körper ist s. Z. auch von Emmerich dargestellt worden. Die hochsiedenden und undeutlichen Fraktionen des Emmerich'schen Kohlenwasserstoffes, sowie die von mir festgestellte Bildung des 3-Methylpulegols lassen aber vermuten, dass dieser Körper nicht rein war, sondern noch tertiären Alkohol als Beimengung enthielt. Ich versuchte deshalb durch geeignete Zersetzung des Grignard'schen Reaktionsproduktes ein Verfahren zu finden, welches gestatten würde, den Kohlenwasserstoff unter Umgehung der Alkoholbildung direkt zu erhalten. Dadurch würde die Ausbeute an Kohlenwasserstoff vergrössert und das Auftreten von Mischfraktionen verhindert. Zur Zersetzung wurden angewandt: 10%ige, 20%ige, 30%ige Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid.

Zersetzungsversuche mit Schwefelsäure.

In ein auf 0° gehaltenes Gemenge von 10 gr gut getrockneten Magnesiumspähnen und 80 gr wasserfreiem Äther wurde bis zur vollständigen Auflösung der Magnesiumspähne gasförmiges Brommethyl unter Turbinieren eingeleitet, das vorher mit der Geschwindigkeit von einer Blase pro Sekunde zwei mit Schwefelsäure beschickte Waschflaschen passiert hatte. Zu dem auf diese Weise bereiteten Methylmagnesiumbromid liess man 40 gr Pulegon

bei kräftigem Rühren tropfenweise zufliessen, sodass durch die Reaktionswärme der Äther im Sieden gehalten wurde. Nach Beendigung der Reaktion erwärmte man noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und liess dann die entsprechende Schwefelsäure durch einen Tropftrichter langsam hinzufliessen ohne zu kühlen; darauf wurde ausgeäthert, die Ätherauszüge zuerst mit sodahaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über geglühtem Glaubersalz destilliert.

Man erhielt die nachstehenden Destillationsresultate bei der Zersetzung mit Schwefelsäure von verschiedener Konzentration:

Zersetzung mit 10%iger Schwefelsäure.

Druck	Badtemperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
11,5	80— 86	64—65	2
	87— 90	65—71	13,5
	90— 94	71—75	9,3
	96—101	75—80	4,1
	103—119	80—95	2,8

Rückstand Harz.

Zersetzung mit 20%iger Schwefelsäure.

Druck	Badtemperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
12,5	81	64	Vorlauf 1
	81— 83	65—70	14,7
	85— 96	70—80	8,3
	101—126	81—95	6,8

Rückstand Harz.

Zersetzung mit 30%iger Schwefelsäure.

Druck	Badtemperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
11	78	63	Vorlauf 2,2
	80— 90	64—68	13,8
	92— 96	70—75	5,6
	105—107	75—79	6,4
	107—129	80—98	4,7

Rückstand ziemlich viel Harz.

Zersetzung mit Essigsäureanhydrid.

Zur Darstellung des Einwirkungsproduktes von Pulegon auf Methylmagnesiumbromid wurde gleich verfahren, wie es bei den vorstehenden Versuchen beschrieben worden ist, nur arbeitete ich diesmal mit etwas grössern Mengen; ich wandte 70 gr Pulegon, 18 gr Magnesium und 160 gr Äther an. Zersetzt wurde mit 80 gr Essigsäureanhydrid, welches man langsam ohne zu kühlen unter kräftigem Rühren zufliessen liess. Da die Masse fest wurde und so nicht ausgeäthert werden konnte, brachte man sie mit 20%iger Schwefelsäure in Lösung. Nach dem Ausäthern, Waschen mit schwacher Sodalösung und reinem Wasser, ergab die über geglühtem Natriumsulfat getrocknete Substanz folgende Destillation.

Druck	Bad-temperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
12,5	70— 90	64— 67	37,5
	90— 98	67— 70	9,5
	105—125	70—100	2
	130—140	104—110	11,8
	145—200	110—150	11

Rückstand 4,5 gr Harz.

Sämtliche Fraktionen reagierten etwas sauer und hatten einen Geruch nach Essigsäure; die letzte Fraktion hatte eine rotbraune Farbe und war stark verharzt.

Die ersten 4 Fraktionen vereinigte man wieder und schüttelte sie mit verdünnter Natronlauge durch; nach dem Ausäthern, Waschen und Trocknen wurde neuerdings destilliert.

Druck	Bad-temperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
13	80— 90	65— 66	39,5
12,5	95—110	66— 72	3,3
	110—130	75—100	3,2
	130—140	100—115	6
	140—144	115—117	4,1
	145–170	117—140	3,2
	170—200	140—145	4,6

Die Fraktionen über 115° weisen Trübung auf, sind rotbraun gefärbt und reagieren sauer. Durch die Zersetzung des Magnesiumderivates mit Essigsäureanhydrid ist jedenfalls ein

Acetylderivat des Alkohols entstanden, das aber sehr leicht Essigsäure abspaltet und dabei den Kohlenwasserstoff liefert.

Versuche zur Wasserabspaltung.

Die vorstehenden Versuche, welche bezweckten, durch Zersetzung des Magnesiumkörpers direkt den Kohlenwasserstoff zu erhalten, haben nicht vollauf befriedigt, denn bei Anwendung von schwach wirkenden Spaltungsmitteln, wie 10%iger und 20%iger Schwefelsäure, ist die Reaktion nicht glatt verlaufen, mit 30%iger Schwefelsäure trat teilweise Verharzung ein und mit Essigsäureanhydrid ist ein unbeständiges Acetylderivat entstanden.

Ich versuchte nun, das 3-Methylpulegen aus dem bei der Grignard'schen Reaktion gebildeten Gemisch von tertiärem Alkohol und Kohlenwasserstoff darzustellen, indem ich dieses Mischprodukt mit wasserabspaltenden Agentien behandelte. Um die geeignetste Methode zu finden, welche den Kohlenwasserstoff in möglichst guter Ausbeute und Reinheit lieferte, stellte ich Versuche an mit:

Ameisensäure, entwässerter Oxalsäure, geschmolzenem Bisulfat und mit Essigsäureanhydrid unter Zugabe von Natriumacetat.

Wasserabspaltung mit Ameisensäure.

40 gr eines durch die Grignard'sche Reaktion erhaltenen Gemisches aus Alkohol und Kohlenwasserstoff wurden während 8 Stunden mit der gleichen Gewichtsmenge wasserfreier Ameisensäure auf dem Ölbad in leichtem Sieden gehalten, wobei man zugleich, um Verharzung zu vermeiden, getrockneten Wasserstoff einleitete. Nach 8 Stunden goss man den Kolbeninhalt in Wasser, neutralisierte mit Natronlauge, dann wurde ausgeäthert und nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers destilliert:

Druck	Badtemperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
11,5	83	64	Vorlauf
	84— 88	65—66	6,8
	92— 95	70—80	7,4
	108—116	80—90	4,2
	116—128	90—96	5,3

Rückstand im Kolben viel Harz.

Wasserabspaltung mit Bisulfat.

42 gr roher Alkohol liess man mit 60 gr geschmolzenem Bisulfat unter Einleiten von Wasserstoff am Rückflusskühler kochen. Nach 8stündigem Kochen wurde das Gemisch in Wasser gegossen, dann ausgeäthert, getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers destilliert:

Druck	Badtemperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
12	83	63	Vorlauf 1
	83— 88	65—70	12,6
	90—105	71—80	7,3
	105—115	80—90	5,5
	115—118	90—95	5,1
	118—125	95—98	2,3

Rückstand im Kolben 5,5 gr Harz.

Wasserabspaltung mit entwässerter Oxalsäure.

42 gr des Alkohol- und Kohlenwasserstoffgemisches wurden mit 40 gr frisch entwässerter Oxalsäure am Rückflusskühler während 8 Stunden im Wasserstoffstrom zum Sieden erhitzt, dann in Wasser gegossen, mit Natronlauge neutralisiert, in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers destilliert:

Druck	Badtemperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
11	85— 88	60—63	3,3
	90—105	65—73	9,2
	110—119	75—82	9
	121—130	85—86	3
	130 - 150	90—110	10

Rückstand 3 gr Harz.

Wasserabspaltung mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat.

Um mir ein vollkommeneres Bild von den Reaktionsprodukten zu verschaffen, führte ich eine Grignard'sche Synthese mit 120 gr Pulegon aus. Um sicher zu sein, dass sich alles Pulegon an der

Reaktion beteilige, wurden statt der berechneten Menge Magnesium (13,6 gr) 30 gr Magnesium angewandt, von wasserfreiem Äther wurden 240 gr genommen. Brommethyl wandte man in einer solchen Menge an, dass alles vorhandene Magnesium aufgebraucht wurde, das über konzentrierter Schwefelsäure getrocknete Brommethyl leitete man gasförmig in den Kolben und sorgte dabei für so gute Kühlung, dass kein unverändertes Halogenalkyl entweichen konnte. Zersetzt wurde in der Kälte mit 20%iger Schwefelsäure.

Von 120 gr Pulegon ausgehend erhielt ich 130 gr Reaktionsprodukt. Da die theoretische Menge Alkohol, welche aus 120 gr Pulegon entstehen kann, 132,5 gr ist, so sind, wenn die 2,5 gr Gewichtsmanko dem zur Bildung von Kohlenwasserstoff abgespaltenen Wasser zugeschrieben werden, in 130 gr Reaktionsprodukt 109 gr (84%) Alkohol und 21 gr Kohlenwasserstoff (16%) enthalten. Es ist dies ein Beweis, dass der Alkohol das Hauptprodukt der Reaktion ist.

Zur Wasserabspaltung wurden die 130 gr Rohausbeute mit 90 gr Essigsäureanhydrid und 50 gr frisch entwässertem Natriumacetat während 6 Stunden auf 150° erhitzt, dann in Wasser gegossen und nach den üblichen Operationen: Neutralisieren, Ausäthern, Waschen etc., destilliert:

Druck	Badtemperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
11	75— 85	60—70	37
	85— 90	72—75	22
	90—100	75—85	15
	100—107	86—87	7
	107—115	88—96	16
	115—230	97—120	16

Im Kolben 4 gr Rückstand.

Aus dem Gemisch von 109 gr Alkohol und 21 gr Kohlenwasserstoff hätten unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser 118,3 gr Kohlenwasserstoff entstehen sollen, ich habe 117 gr erhalten; es zeigt dies, dass die Wasserabspaltung nahezu quantitativ verlaufen ist. Die hochsiedenden Fraktionen rühren jedenfalls zum grössten Teil von Polymerisation und Verharzung her.

Methode zur Darstellung des 3-Methylpulegens.

Die grösste Ausbeute an niedersiedenden Produkten bekam ich unter folgenden Versuchsbedingungen:

30 gr Magnesiumspähne und 240 gr absoluter Äther werden mit soviel Jodmethyl in Reaktion gebracht, dass alles Magnesium gelöst wird. Statt der theoretischen Menge von 175 gr brauchte ich 183 gr Jodmethyl. Zur vollständigen Lösung des Magnesiums muss man bei der Zugabe der letzten Portionen Jodmethyl das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade erwärmen. Nach dem Abkühlen wird bei gewöhnlicher Temperatur das Pulegon (120 gr) langsam zugetropft, sodass der Äther beständig im Sieden bleibt. Zuletzt wird noch während 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, dann ohne Kühlung mit 10%iger Schwefelsäure zersetzt, mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, ausgeäthert, getrocknet und destilliert.

Ein nach diesem Verfahren angesetzter Versuch ergab nachstehendes Destillationsresultat:

Druck	Badtemperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
11	75— 78	61,5— 63,5	21
	78— 83	62,5— 64	20
	83— 90	63 — 64	22
	95—103	64,5— 90	8
	105—107	90 — 92	16
	108—109	92 — 93	14
	109—111	93 — 95	8,5
	115—125	95 —110	4
	125—138	110 —120	2

Rückstand 4 gr Harz.

Durch Wasserabspaltung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat werden aus den höher siedenden Fraktionen noch weitere Mengen von nieder siedendem Kohlenwasserstoff gewonnen.

Zur Herstellung des Analysenmaterials wurden die Fraktionen vom Sdp. 61^0—71^0 (11 mm) vereinigt und vermittelst eines Claisenkolbens destilliert, sodass die Dämpfe in einem Schenkel eine 15 cm hohe Schicht Glasperlen passieren mussten, davon wurden die zwischen 61^0—$64{,}5^0$ (11 mm) siedenden Fraktionen wieder der Destillation unterworfen und zwar unter Zugabe von ein wenig metallischem Natrium.

Nachstehend die Destillation von 115 gr dieser Fraktion:

Druck	Bad-temperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
10,5	70	59	3,4
	71—72	59 —60	8
	72—74	60,2—61	6,5
	74—81	61,2—61,9	30,5 A. S.
	81	62 —62,4	23
	82—83	62,8—63,2	33 zu rasch!
	77—80	63 —63,4	6

Die im Kolben zurückgebliebenen 14 gr sind wieder mit gleich hoch siedenden Fraktionen vereinigt und destilliert worden.

Verbrennung.

0,2136 gr Substanz gaben 0,6894 gr CO_2 und 0,2332 gr H_2O.
0,1878 » » » 0,6043 » » » 0,2038 » »

Für Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$

Berechnet: C = 87,92% H = 12,08%

Gefunden: C = 88,02% H = 12,21%
C = 87,76% H = 12,14%

Physikalische Konstanten des 3-Methylpulegen.

Für die physikalischen Untersuchungen des Kohlenwasserstoffes verwendete ich Material, bei welchem die Wasserabspaltung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ausgeführt worden ist. Der innerhalb eines Grades siedende Kohlenwassestoff ist jeweils unmittelbar vor der Untersuchung nochmals im Willstätter-Kolben unter Beigabe von ein wenig Natriummetall destilliert worden.

Siedepunkt (F i D)	d_4^{20}	M_D	$[\alpha]_D^{20}$	[M]
Ber. für $C_{11}H_{18}\overline{2}$		49,86		
Grad			Grad	Grad
62,5—63,5 (11,5 mm)	0,8349	50,05	114,3	171,61
61,2—61,9 (10,5 „)	0,8349	50,20	115,13	172,85
62,2—63,2 (10,5 „)	0,8351	50,27	119,92	180,04
62 —63 (11,5 „)	0,8327	50,39	142,42	213,55

Untersuchung der bei der Grignard'schen Reaktion erhaltenen höhersiedenden Anteile.

Die bei der Verarbeitung der höhersiedenden Anteile auf niedrigsiedenden Kohlenwasserstoff durch fraktionierte Destillation erhaltenen Fraktionen vom Siedepunkt 80^0—100^0 wurden vereinigt und nochmals mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt. 40 gr des erhaltenen Produktes ergaben folgende Destillation:

Druck	Bad-temperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
11	85— 96	60—70	2,5
	105—119	73—82	4
	121–135	84—90	6
	135—140	90—95	10
	140—170	95—120	7

Rückstand viel Harz.

Durch die Behandlung mit wasserabspaltenden Mitteln konnten die hohen Fraktionen nicht vollständig in niedrigsiedende übergeführt werden, diese sind neben einem höhersiedenden Anteil nur in ganz unbedeutender Menge erhalten worden, dagegen blieb im Kolben viel dickflüssiges, gelb gefärbtes verharztes Material zurück.

40 gr Substanz, von demselben Material herrührend, welche nach der vorstehenden Behandlung zwischen 85^0—90^0 in der Vorlage erhalten wurden, löste man in Äther und liess sie mit etwas metallischem Natrium 3 Stunden lang am Rückflusskühler kochen. Das Natrium ging dabei zum Teil in Lösung, am Boden des Kolbens bildete sich ein Sediment. Von diesem und dem nicht gelösten Natrium wurde abfiltriert, dann destilliert:

Druck	Bad-temperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
8	75— 90	65—75	3
	90—119	75—85	4,5
	119—130	80—90	8,3
	130–200	90—110	7,8

Rückstand viel Harz.

Die hochsiedenden Fraktionen sind beim Behandeln mit Natrium zurückgegangen; es lässt dies vermuten, dass in dem hochsiedenden Anteil neben Polymerisationsprodukten noch eine Sauerstoffverbindung enthalten ist. Zur weitern Untersuchung übergab ich alles hochsiedende Material Herrn Schobel, der darin ein Methylmenthon fand.

Oxydation des 3-Methylpulegens mit 4%iger Kaliumpermanganatlösung.

In einer 5 l fassenden Flasche wurden 25 gr des Kohlenwasserstoffes mit je 100 ccm einer 4%igen Permanganatlösung auf der Schüttelmaschine geschüttelt, bis alles Öl verschwunden war und sich die Lösung selbst nach längerem Stehenlassen nicht mehr entfärbte.

Zur Oxydation von 25 gr Kohlenwasserstoff wurden 3300 ccm einer 4%igen Permanganatlösung verbraucht, also 132 gr Permanganat, d. h. auf 1 Molekül 3-Methylpulegen kamen 7,5 Atome Sauerstoff.

Auf diese Weise wurden in 4 Portionen 100 gr Kohlenwasserstoff oxydiert. Zur Weiterverarbeitung vereinigte man die vier Flüssigkeitsmengen, nutschte vom ausgeschiedenen Braunstein ab, wusch denselben mit heissem Wasser gut aus und dampfte Waschwasser und Filtrat auf dem Wasserbad unter Einleiten von Kohlensäure ein. Beim Einengen der Flüssigkeit wurde ziemlich viel Harz ausgeschieden, man filtrierte von diesem Harz und andern Verunreinigungen ab und ätherte alkalisch aus.

Untersuchung des alkalischen Ätherauszuges.

Nach dem Verdunsten des Äthers blieb in kleiner Menge (etwa 2 ccm) ein dickflüssiges, gelb gefärbtes Öl zurück. Ich vermutete darin einen Aldehyd, und versuchte denselben vermittelst seines Semicarbazons zu identifizieren.

4 gr Semicarbazidchlorhydrat und 4 gr Kaliumacetat wurden in einer kleinen Flasche in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und das erhaltene Öl hinzugegeben, dann während 6 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Es fiel eine weiche, zusammengeballte, klebrige Masse aus, die durch Auskneten mit kaltem Wasser und durch Verreiben mit Methylalkohol nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Leider musste wegen Mangel an Material zu diesem Versuche das ungereinigte Öl ver-

wendet werden, da die kleine Ausbeute eine Reinigung des Körpers durch Destillation nicht erlaubte. Aus dem gleichen Grunde mussten auch weitere Untersuchungen, so z. B. auf Glycol, unterbleiben.

Untersuchung auf Säuren.

Die wässerige Lösung wurde zur Untersuchung auf flüchtige Säuren mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der Wasserdampfdestillation unterworfen, im Destillat konnten grosse Mengen Essigsäure nachgewiesen werden.

Der mit verdünnter Natronlauge neutralisierte Rückstand wurde vom ausgeschiedenen Harz abfiltriert und mit Chlorcalciumlösung versetzt, bis keine weitere Fällung mehr erfolgte; dabei ist ein reichlicher Niederschlag von Calciumoxalat entstanden.

Nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Calciumoxalat wurde das Filtrat wieder mit verdünnter Salzsäure angesäuert und darauf im Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen.

Aus der Ätherlösung erhielt man nach dem Abdestillieren des Äthers ein dickflüssiges, gelb gefärbtes, sauer reagierendes Öl, das nach genauer Neutralisation mit verdünnter Natronlauge heiss mit heisser Kupfersulfatlösung versetzt wurde.

Ein Teil des ausgefallenen Kupfersalzes war in Wasser löslich. Durch mehrmaliges Auswaschen mit heissem Wasser entfernte man den löslichen Anteil, dann wurde das in Wasser unlösliche Kupfersalz mit Schwefelsäure zersetzt, und die freie Säure in Äther aufgenommen. Aus dem Äther kristallisierten nach dem Verdunsten allmählich feine weisse Nadeln in sehr kleiner Menge aus; nach dem Umkristallisieren aus Wasser zeigten sie den Schmelzpunkt 149°.

Analyse.

I	0,1426 gr	Substanz:	0,3271 gr	CO_2	0,1218 gr	H_2O.
II	0,1275 »	»	0,2928 »	»	0,1116 »	»
III	0,1376 »	»	0,3154 »	»	0,1200 »	»
IV	0,1324 »	»	0,3023 »	»	0,1171 »	»

	Gefunden:		Berechnet für
	% C	% H	$C_9H_{16}O_3$:
I	62,54	9,55	62,74 % C 9,37 % H
II	62,63	9,79	
III	62,42	9,74	
IV	62,27	9,88	
Mittel =	62,46	9,74	

Das Mittel der Analysenresultate und besonders Analyse I weisen auf eine Formel $C_9 H_{16} O_3$ hin. Demnach läge hier eine Säure vor, die ein CH_3 mehr als die aus dem in heissem Wasser leicht löslichen Kupfersalz gewonnene δ-Acetyl-γ-methyl-valeriansäure enthält.

Versuch zur Darstellung des Semicarbazons der Säure $C_9 H_{16} O_3$.

0,5 gr der Säure löste ich in etwas überschüssiger Sodalösung, sodass nach dem Zusetzen von 1 gr Semicarbazidchlorhydrat die Lösung noch schwach alkalisch reagierte; nach 12-stündigem Stehen machte ich die Lösung durch tropfenweise Zugabe von verdünnter Salzsäure schwach sauer, es erfolgte jedoch selbst nach langer Zeit keine Abscheidung eines Semicarbazons; die Menge der Substanz war leider so gering, dass weitere Untersuchungen unterbleiben mussten.

Isolierung der γ-Methyl-δ-acetylvaleriansäure.

$$CH_3—CO—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_2—COOH.$$

Das Filtrat vom Kupfersalz und die Waschwasser desselben wurden zusammengenommen, etwas eingeengt, dann angesäuert und mit Äther extrahiert. Beim Abdestillieren des Äthers blieben 6 gr einer dickflüssigen, gelb gefärbten Säure zurück, welche im Vakuum destilliert wurde:

Druck	Badtemperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
12	185—190	155—160	Anfang
	190—195	160—164	Hauptfr.
	195—200	164—169	wenig

Im Kolben blieben ziemlich viel Harz und verkohlte Rückstände.

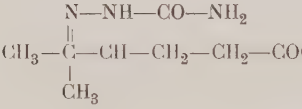
Beim Fraktionieren der Säure beobachtete man, dass die am Thermometer sich kondensierenden Tropfen ganz farblos waren, aber im Kühlrohr trat allmähliche Gelbtärbung des Destillates ein.

Die Säure siedet bei 12 mm Druck zwischen 160° und 164°, sie löst sich in Wasser, jedoch nicht klar und nicht in jedem Verhältnis, auch in Soda- und Natronlauge findet keine klare

Lösung statt. Diese Eigenschaft der Säure führte zu der Annahme, dass dieser Körper keine einheitliche Substanz sei. Man löste ihn in verdünnter Natronlauge und ätherte aus, beim Verdunsten des Äthers blieb sehr wenig harziges Öl zurück. Die nunmehr klare Lösung säuerte man mit verdünnter Salzsäure wieder an, worauf die Säure zum Teil als milchige Trübung ausgefällt wurde. Die aus dieser Lösung durch Ausschütteln mit Äther erhaltene Säure zeigte dieselben Eigenschaften wie zuvor, sie löste sich ebenfalls nicht klar in Wasser und in Lauge auf.

Von der Säure liess sich ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 150° herstellen. Da die bei der Ozon-Oxydation entstandene Ketosäure ein Semicarbazon von gleichem Schmelzpunkt liefert, und der Mischschmelzpunkt beider Semicarbazone ebenfalls 150° ist, so sind die beiden Körper identisch. Die Ausbeute an γ-Methyl-δ-acetylvaleriansäure ist aber bei der Permanganat-Oxydation eine viel schlechtere.

Darstellung des Semicarbazons der γ-Methyl-δ-acetylvaleriansäure.



1 gr der Ketosäure wurde in Sodalösung gelöst, von den dabei entstandenen Verunreinigungen abfiltriert, dann mit 1 gr Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Die noch alkalisch reagierende Flüssigkeit liess man 12 Stunden stehen und setzte dann allmählich tropfenweise verdünnte Salzsäure zu, bis die Lösung eben schwach sauer reagierte. Das Semicarbazon ist dabei als schwach gelb gefärbte Masse ausgeschieden worden; durch Umkristallisation aus verdünntem Alkohol konnten daraus kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 150° erhalten werden.

Oxydation des Methylpulegens unter abgeänderten Versuchsbedingungen.

In der Absicht, die Ausbeute an fester Säure ($C_9 H_{16} O_3$) zu verbessern und dadurch genügend Material zur weiteren Untersuchung dieser Säure zu erhalten, setzte ich Oxydationsversuche an mit verdünnteren Permanganatlösungen und unter Anwendung von kleineren Mengen Sauerstoff.

1. Versuch.

100 gr Kohlenwasserstoff (Siedepunkt 62°—63° 12 mm) oxydierte ich wieder in Portionen von je 25 gr mit 2200 ccm 4%iger Permanganatlösung, dadurch sind auf ein Molekül Methylpulegen nur 5 Atome Sauerstoff verbraucht worden. Die Oxydation wurde nicht mehr auf der Schüttelmaschine durchgeführt, sondern diesmal oxydierte ich in einem Filterstutzen unter Eiskühlung und kräftigem Turbinieren.

Bei diesem Versuche erhielt ich gar keine feste Säure, die Ausbeute an γ-Methyl-δ-acetylvaleriansäure war etwas besser, aber immer noch sehr schlecht.

2. Versuch.

Weitere 100 gr wurden auf gleiche Weise oxydiert, sodass 5 Atome Sauerstoff auf 1 Molekül Kohlenwasserstoff kamen, nur wurde statt 4%iger Kaliumpermanganatlösung 2%ige angewandt, also: auf 25 gr Methylpulegen 4400 ccm 2%ige Permanganatlösung.

Auch diesmal konnte wieder keine feste Säure gefasst werden. Trotz der schwächeren Permanganatlösung war die Verharzung immer noch sehr bedeutend, die Ausbeute an Ketosäure war nicht besser geworden.

Ozonisation des 3-Methylpulegens.

Die γ-Methyl-δ-acetylvaleriansäure ist von Schobel durch Ozonisation des 3-Methylpulegens und Zersetzung des Ozonides mit Wasser erhalten worden und zwar in erheblich besserer Ausbeute und mit bedeutend kleinerem Zeitaufwand als dies bei der Oxydation mit Permanganat geschehen ist. Um mehr Material zur Oxydation dieser Ketosäure mit Permanganat zu erhalten, stellte ich nunmehr diese Säure ebenfalls vermittelst des Ozonides dar. Schobel[1]) verwendete als Lösungsmittel bei der Ozonisation Eisessig und Chloräthyl, ich stellte neben Versuchen mit Eisessig noch solche mit Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff an.

10 gr Kohlenwasserstoff wurden in 100 ccm des betreffenden Lösungsmittels gelöst und bei Eiskühlung während 12 Stunden ozonisiert, dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende Ozonid, ein grüngelb gefärbtes Öl, in Wasser gegossen; das Öl setzt sich dabei zu Boden. Nun wurde zur Zersetzung des Ozonides auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich eine langsame Gasentwicklung einstellte. Ein Teil des Öles

[1]) Schobel, H., Diss., Basel 1912.

geht in Lösung, ein anderer Teil steigt an die Oberfläche und bildet dort eine ölige Schicht. Im Scheidetrichter trennte man die beiden Schichten, die obere ist ein Aldehyd, bildet ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 266° und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung, die untere enthält die Ketosäure.

Auf diese Weise wurden je 30 gr in Eisessig-, Tetrachlorkohlenstoff- und Chloroform-Lösung ozonisiert. Die Ausbeute war bei den drei Lösungsmitteln ungefähr gleich gross, der helleren Farbe nach zu urteilen gab Chloroform das reinste Produkt, auch war hiebei die Ausbeute etwas grösser.

Methode zur Zersetzung des Ozonides.

Wird nach dem oben beschriebenen Verfahren die Temperatur bei der Zersetzung des Ozonides bis zum Sieden des Wassers gesteigert, so tritt sehr starke Verharzung ein. Diese Beobachtung bewog mich einen Versuch anzustellen, das Ozonid in der Kälte zu zersetzen; ich bin dabei wie folgt verfahren:

Das vom Lösungsmittel befreite Ozonid lässt man in Natronlauge, welche auf — 10° abgekühlt ist, einlaufen und schüttelt kräftig durch. Durch Ausäthern wird der Aldehyd entfernt, dann die alkalische Lösung angesäuert und wieder ausgeäthert, man erhält nach diesem Verfahren die Ketosäure als hellgelbes Öl und in besserer Ausbeute als nach der früher angewandten Zersetzungsmethode. Aus 30 gr Kohlenwasserstoff erhielt ich 11 gr Ketosäure und nach der alten Methode nur 8 gr dieser Säure.

Pyrogene Zersetzung des Ozonides.

Da eine Reihe von Ozoniden im Vakuum destilliert werden konnten, so machte ich den Versuch: das Ozonid des 3-Methylpulegens durch vorsichtige Destillation im Vakuum zu reinigen. Der Körper zersetzte sich jedoch unter Gasentwickelung und in die Vorlage destillierte die Ketosäure, welche durch den Mischschmelzpunkt ihres Semicarbazones identifiziert wurde.

Diese Bildungsweise der Ketosäure kann nicht als Methode zur Darstellung der γ-Methyl-δ-acetylvaleriansäure in Betracht kommen, da ein grosser Teil verharzt und verkohlt; immerhin scheint mir sehr bemerkenswert zu sein, dass das Ozonid sich bei der Destillation unter vermindertem Drucke (12 mm) gerade so zersetzt (allerdings viel weniger glatt) wie beim Erwärmen mit Wasser.

Versuche zur Oxydation der γ-Methyl-δ-acetylvaleriansäure mit Kaliumpermanganat.

1. Versuch.

20 gr Ketosäure neutralisierte man mit verdünnter Natronlauge und oxydierte mit 2668 ccm 2%iger Kaliumpermanganatlösung. Es entspricht dies 4 Atomen Sauerstoff auf 1 Molekül Ketosäure. Oxydiert wurde im Filterstutzen mit Eiskühlung und unter kräftigem Turbinieren; die weitere Verarbeitung geschah auf gleiche Weise wie bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes. Beim Eindampfen der Flüssigkeit beobachtete man sehr starke Verharzung. Als Oxydationsprodukt wurde Essigsäure in sehr grosser Menge erhalten und etwas unveränderte Ketosäure.

2. Versuch.

In der Annahme, dass das Eindampfen der grossen Flüssigkeitsmengen die Ursache der starken Verharzung sei, respektive die lange Einwirkung höherer Temperaturen, so suchte ich bei einem weiteren Oxydationsversuch, diesem Übelstande auf folgende Weise zu begegnen:

20 gr Ketosäure wurden wie oben mit verdünnter Natronlauge neutralisiert, dann in einer Literflasche mit Wasser auf 100 ccm gebracht. Zu dieser Lösung gab man 6 gr fein gepulvertes Kaliumpermanganat hinzu und schüttelte auf der Schüttelmaschine bis zur Entfärbung, worauf neuerdings 6 gr Permanganat zugesetzt wurden u. s. f., bis im ganzen 40 gr des Oxydationsmittels verbraucht waren. Diese Arbeitsmethode gestattete bei Anwendung einer kleinen Flüssigkeitsmenge bis zum Ende der Oxydation mit einer 2%igen Lösung zu arbeiten. Die verbrauchte Menge Permanganat entspricht 3 Atomen Sauerstoff auf 1 Molekül Ketosäure.

Beim jeweiligen Öffnen der Flasche beobachtete man eine Gasentweichung, mit Barytwasser geprüft erwies sich dieses Gas als Kohlensäure.

Zur Weiterverarbeitung wurde nun vom ausgeschiedenen Braunstein gut abgenutscht, statt auf dem Wasserbade einzuengen, wie dies bei früheren Versuchen geschehen ist, wurde diesmal das Filtrat in einen Fraktionierkolben gegossen und durch Abdestillieren von Wasser unter vermindertem Druck eingeengt. Nach dem Ansäuern und Ausäthern des im Kolben verbliebenen Rückstandes wurden aus dem Ätherauszug 4 gr eines hellen nur schwach gelb gefärbten Öles erhalten, welches sich als unveränderte Ketosäure erwies.

Oxydation des bei der Zersetzung des Ozonides erhaltenen Aldehydes[1]).

1. Versuch.

3 gr Aldehyd wurden mit einer ammoniakalischen Silberlösung oxydiert, diese Lösung wurde wie folgt dargestellt: Man löst 8 gr Silbernitrat in 750 ccm Wasser, versetzt mit 15 gr 25%iger Natronlauge und löst den Niederschlag durch Zusatz von 40 ccm Ammoniak eben wieder auf. Eine nach dieser Methode[2]) bereitete Lösung soll viel empfindlicher sein gegen Aldehyde als eine rein ammoniakalische Lösung.

Als Oxydationsprodukt wurde eine ölige Säure erhalten, jedoch in so kleiner Ausbeute, dass sie nicht untersucht werden konnte.

2. Versuch.

15 gr Aldehyd wurden in einer 1 l Flasche mit 300 ccm Wasser und 20 gr Permanganat oxydiert und zwar wurde das Permanganat in Portionen von 3 gr fein zerriebenem Pulver jeweils nach der Entfärbung der Flüssigkeit zugegeben. Die vom ausgeschiedenen Braunstein abgenutschte Lösung wurde durch Destillation im Vakuum eingeengt, dann angesäuert und ausgeäthert. Als Oxydationsprodukt erhielt ich, wie beim vorhergehenden Versuch, eine ölige Säure, die ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 150° gab, also identisch war mit der durch Oxydation und Ozonisation des Kohlenwasserstoffes gefundenen Ketosäure.

---

[1]) Siehe Seite 34.
[2]) Einhorn, B. *26* (1893) 455.

II.

Synthese des $\Delta^{3,8\,(9)}$ p-Menthadiens aus Citronellal.

Theoretischer Teil

Einleitung.

In nachfolgender Arbeit wurde ein olefinisches Terpen, das Citronellal, durch Ringschluss in ein cyklisches Terpen von Cymoltypus übergeführt und der Verlauf der Reaktion durch physikalische und chemische Untersuchung der erhaltenen Produkte klargestellt.

Als erster hat Bouchardat[1]) im Jahre 1875 ein Terpen mit offener Kohlenstoffkette in ein Ringterpen übergeführt. Es betrifft dies die Umwandlung des Isoprens in Dipenten. Indessen war damals die Konstitution des Isoprens noch nicht aufgeklärt und der Verlauf der Reaktion unklar. Es ist das Verdienst von Wallach[2]), 1884 das aus Isopren erhaltene Kondensationsprodukt, das sog. Kautschin, als Dipenten charakterisiert zu haben.

Dasselbe Endprodukt, Limonen, haben sowohl Morin[3]) wie auch Barbier[4]) erhalten durch innere Kondensation des Linaloolenchlorhydrates mit Eisessig und essigsaurem Natrium.

Anregend auf weitere Versuche in dieser Richtung wirkten sowohl die Auffassung einer Klasse von Terpenen als partiell hydrierte Cymolderivate, wie auch die Erklärung Semmlers[5]), dass man aus natürlich vorkommenden Fettalkoholen $C_{10}H_{18}O$ durch Ringschluss zu Terpenen werde kommen können, wofür er auch experimentelle Beweise erbrachte.[6])

---

1) Bull. soc. chim. II, *24* (1875) 112. — B. *8* (1875) 914, 1197.
2) A. *227* (1885) *295*, *302*.
3) B. *14* (1881) 1290. — B. *15* (1882) 1088.
4) Bull. soc. chim. III, *9* (1893) 915.
5) B. *23* (1890) 1102.
6) B. *23* (1890) 2966. — Semmler-Poleck B. *23*, 3555.

Um das Jahr 1890 zeigte Wallach [1]), dass ungesättigte Ketone der Fettreihe, wie z. B. das Methylhexylenketon und das Methylheptylenketon durch Wasserabspaltung in niedere Homologe der Terpene, in Dihydrometaxylol und Dihydropseudocumol übergeführt werden können. Diese Reaktionen können in Analogie gesetzt werden zu den Benzolsynthesen: Mesitylen aus Aceton und Pseudocumol aus Phoron. Damit war der Weg gezeigt zur Gewinnung hydrocyklischer Kohlenwasserstoffe aus Körpern mit offener Kohlenstoffkette.

Von besonderer Bedeutung ist, dass aus Verbindungen der Fettreihe durch Ringschluss in der Natur vorkommende cyklische Terpene von gleichem Kohlenstoffgehalt erhalten werden können. Es zeigte sich, dass zu derartigen Umwandlungen die natürlichen Terpene ganz besonders gut geeignet sind. Solche Synthesen sind seit Anfang der Neunzigerjahre in erheblicher Anzahl von verschiedenen Forschern verwirklicht worden.

Von Alkoholen, beziehungsweise deren Estern, sind es das Linalool, das Geraniol und das Nerol, welche in Ringterpene übergeführt wurden. So sind Barbier [2]), Bouchardat [3]), Bertram und Gildemeister [4]), Stephan [5]) und Tiemann und Schmidt [6]) nach verschiedenen Methoden aus dem Linalool zum Terpineol gekommen, letztere Autoren haben dabei zugleich noch das Terpinhydrat [7]) erhalten, während Bertram [8]) sowohl als Bertram und Wallbaum [9]), ferner Barbier [10]) vom gleichen Ausgangsprodukt zum Terpinen und Limonen gelangten.

Aus Geraniol gewannen Bertram und Gildemeister [11]) das Terpinylformiat, Tiemann und Schmidt [12]) Terpinhydrat, Stephan [13]) das Terpinen und das Terpineol (das letztere bei Anwesenheit von kleinen Mengen anorganischer Säuren). Haarmann und Reimer [14])

---

[1]) B. *24* (1891) 1573. — A. *258* (1890) 338. — A. *272* (1893) 120.
[2]) Compt. rend. *114* (1892) 674.
[3]) Compt. rend. *116* (1893) 1253.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. II, *49* (1894) 185.
[5]) Journ. f. prakt. Chem. II, *58* (1898) 109.
[6]) B. *28* (1895) 2137.
[7]) Bertram und Wallbaum, Journ. f. prakt. Chem. II, *45*, (1892) 600 haben auch bei der Oxydation des Linalools mit Wasserstoffsuperoxyd in den erhaltenen Produkten Terpinhydrat bezw. Terpin nachweisen können.
[8]) D. R. P. 80711.
[9]) Journ. f. prakt. Chem. II, *45* (1892) 601.
[10]) Bull. soc. chim. III, *9* (1893) 802.
[11]) Journ. f. prakt. Chem. II, *49* (1894) 194.
[12]) B. *28* (1895) 2137.
[13]) Journ. f. prakt. Chem. II, *60* (1899) 244.
[14]) C. 1903 I, 266, D. R. P. 138141.

konnten den Geranylester zum Cyklogeranylester invertieren. Aus dem Nerol, dem Stereoisomeren des Geraneol, hat Zeitschel [1]) das Terpinhydrat dargestellt. In den Oxydationsprodukten des Citronellols haben Barbier und Bouveault [2]) Menthon erhalten, dessen Identität von Bouveault [3]) durch das Semicarbazon festgestellt wurde.

Die aliphatischen Aldehyde Citral und Citronellal sind ebenfalls befähigt, in cyklische Terpene überzugehen; das erstere ist von Verley [4]) in das unbeständige $\Delta^{1,4(8)}$ p-Methylisopropenylcyklohexenol-(3) übergeführt worden, welches durch weitere Wasserabspaltung äusserst leicht p-Cymol liefert. Strebel [5]) hat die Citrylidencyanessigsäure zur Cyklocitrylidencyanessigsäure invertiert. Haarmann und Reimer [6]) gelangten ebenfalls zu Cyklocitral, und zwar über das Kondensationsprodukt des Citrals mit primären Aminen. Bei der Oxydation des Citrals mit Chromsäuremischung sollen nach Semmler [7]) in kleinen Mengen auch cyklische Moleküle entstehen. Das Citronellal ist von Tiemann und Schmidt [8]) vermittelst Essigsäureanhydrid, sowie auch von Barbier und Léser [9]) mit 5 %iger Schwefelsäure in das Isopulegol übergeführt worden. Tiemann und Krüger [10]) und später F. Mahla [11]) haben, ausgehend vom Citonellaldoxim, das $\Delta^{8(9)}$ Oxamino-3-Menthen gewonnen.

Von Kohlenwasserstoffen sind bis jetzt das Geraniolen, das Linaloolen und das Dihydromyrcen zum Ringschluss gebracht worden.

Aus der ersten dieser Verbindungen haben Tiemann und Semmler [12]) mit konzentrierter Schwefelsäure das Cyklogeraniolen dargestellt, das Linaloolen wurde von Morin [13]) und von Barbier [14]) in Limonen verwandelt, während von F. W. Semmler derselbe Körper in Cyklolinaloolen [15]) und das Myrcendihydrid in Cyklodihydromyrcen [16]) invertiert worden ist.

---

1) B. *39* (1906) 1792.
2) Compt. rend. *122* (1895) 737.
3) Bull. soc. chim. III, *23* (1900) 463, 458.
4) Bull. soc. chim. III, *21* (1899) 408.
5) C. 1900 I, 1177.
6) C. 1601 II, 716; D. R. P. 123747.
7) B. *26* (1893) 2718.
8) B. *29* (1896) 913. — B. *30* (1897) 22. — B. *32* (1899) 825.
9) Compt. rend. *124* (1896) 1308.
10) B. *29* (1896) 926.
11) B. *36* (1903) 484.
12) B. *26* (1893) 2727. — B. *28* (1895) 2134. — B. *31* (1898) 887.
13) B. *14* (1881) 1290. — B. *15* (1882) 1088.
14) Bull soc. chim. III, *9* (1893) 915.
15) B. *27* (1894) 2521.
16) B. *34* (1901) 3127. — C. 1901 II, 926.

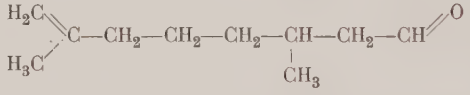
Ausser aus Alkoholen, Aldehyden und Kohlenwasserstoffen hat man auch aus Ketonen und Säureestern Ringterpene erhalten. Hier ist besonders der Erfolg von Knoevenagel [1]) anzuführen, dem es gelungen ist, aus einem 1,5 Diketon, dem Isobutylidendiacetessigester, ein Ketotetrahydrocymol darzustellen.

Baeyer [2]) gelangte vom Dibromid des Methylisopropylsuccinylobernsteinsäureester zu einem Dihydrocymol. Schliesslich ist noch eine Synthese des Menthons aus dem β-Methylpimelinsäureester zu erwähnen, die wir Einhorn und Klages [3]) verdanken. Zu den bis jetzt angeführten Ringschlüssen in der Terpenchemie gehören auch noch die bekannte Darstellung des Ionons aus dem Pseudoionon nach Tiemann und Krüger [4]), die des Dihydroionons aus Citronellal und Aceton von Haarmann und Reimer [5]), sowie auch von Rupe und Lotz [6]).

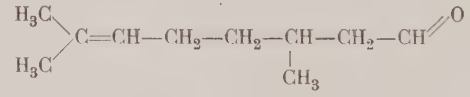
Konstitution des Citronellals.

Die ältern Ansichten über die Konstitution des Citronellals sind folgende:

Tiemann und Schmidt [7]), wie auch Schimmel und Cie., schreiben dem Citronellal nachfolgende Konstitution zu:



während Barbier und Bouveault [8]) die Auffassung vertreten, dass neben einem Citronellal von obiger Formel ein zweites folgender Konstitution



existiere, das sie als Rhodinal bezeichnen.

---

[1]) B. *26* (1893) 1085. — A. *281* (1894) 44.

[2]) B. *26* (1893) 233.

[3]) B. *34* (1901) 3793.

[4]) B. *26* (1893) 2693. — Strebel D. R. P. 108335. — Tiemann B. *31* (1898) 870, 897. — Haarmann und Reimer D. R. P. 116637. — Barbier und Bouveault, Bull. soc. chim. III, 15 (1896) 1003.

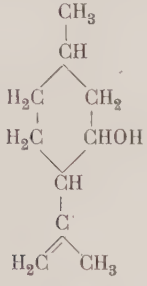
[5]) B. *27* (1894) 768.

[6]) B. *36* (1903) 2796.

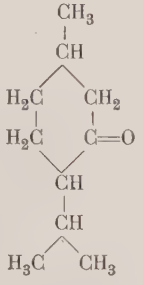
[7]) B. *29* (1896) 908.

[8]) Compt. rend. *122* (1896) 737. — Siehe auch Barbier und Léser, Compt. rend. *124* (1896) 1308. — Bouveault und Gourmand, Compt. rend. *138* (1904) 1699; Bull. soc. chim. III, *23* (1900) 458.

Das erstere soll durch Oxydation des im Citronellöl enthaltenen Citronellols erhalten werden, während der Körper der zweiten Konstitution aus dem entsprechenden Alkohol des Rosenöls sich darstellen lasse. Ihre Theorie begründen sie damit, dass das Citronellal in Isopulegol und das Rhodinal in Menthon sich umlagern lasse.



Isopulegol



Menthon

Die oben genannten Autoren Tiemann und Schmidt[1]) haben jedoch gegen diese Auffassung Einwendung erhoben; das von Barbier und Bouveault beschriebene Rhodinalsemicarbazon halten sie für ein Gemenge von racemischem Citronellal- mit Isopulegonsemicarbazon, und das Menthonsemicarbazon für eine racemische Isopulegonverbindung.

Neuerdings aber haben Harries und Himmelmann[2]) aus den Beobachtungen bei der Einwirkung von Ozon auf Citronellal geschlossen, dass das Citronellal überhaupt keinen einheitlichen Körper darstelle, sondern als ein Gemisch dieser beiden Aldehyde anzusehen sei.

Es ist deshalb anzunehmen, dass in dem zu meiner Arbeit verwendeten Material[3]) die beiden Aldehyde enthalten gewesen sind.

Verwandlung des Citronellals in Ringterpene.

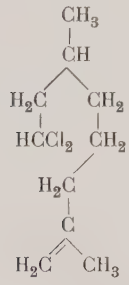
Es ist vorauszusehen, dass bei der Kondensation von Citronellal sowohl Körper vom Cymoltypus als auch solche vom Cyklolinaloolentypus entstehen können. Im allgemeinen sollen verdünnte Säuren die Bildung von Körpern des Cymoltypus begünstigen, während konzentrierte Säuren, sowie Festlegung der Aldehydgruppe, durch Bildung eines Kondensationsproduktes zu Körpern von der Struktur des Cyklolinaloolens führen sollen.

---

1) B. *30* (1897) 38.
2) B. *41* (1908) 2187. — Siehe auch Semmler: Die äther. Öle, Bd. I, 625 (1906).
3) Von Schimmel & Cie., Leipzig-Miltitz.

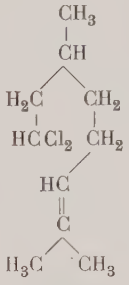
In nachstehender Arbeit wurde der Ringschluss bewirkt durch Ersatz des Aldehydsauerstoffatomes durch zwei Chloratome. Hierzu bewährte sich besonders Phosphorpentachlorid bei Gegenwart von wasserfreiem Äther.

Das in erster Linie zu erwartende Dichlorid



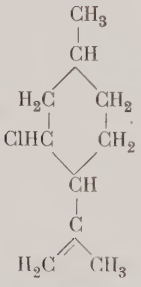
Ia

resp.:



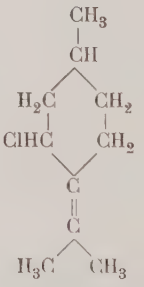
IIa

konnte allerdings nicht isoliert werden. Bei der Chlorierung wurde eine starke Salzsäureentwicklung beobachtet, woraus zu folgern ist, dass, unter gleichzeitiger Abspaltung von Chlorwasserstoff, zum grossen Teile Ringschluss eintritt unter Bildung nachstehender Körper:



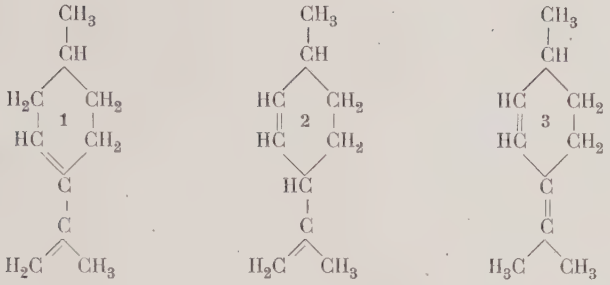
Ib

resp.:



IIb

Diese beiden Terpenhydrochloride liessen sich jedoch durch Destillation nicht in reinem Zustande gewinnen, indem nämlich schon bei der Vakuumdestillation weitere Salzsäureabspaltung eintrat. Aus den Chlorbestimmungen dieser verschiedenen Fraktionen ist zu schliessen, dass die niedriger siedenden Anteile schon chlorfreie Terpene enthalten müssen. Durch vollkommene Chlorwasserstoffabspaltung aus den Verbindungen I^b und II^b können nun Terpene von folgender Konstitution entstehen



und zwar aus I[b] 1 und 2, aus II[b] 3. Körper 1 ist das $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien, das bereits von mehreren Chemikern auf verschiedene Weise gewonnen wurde. Auf seine Eigenschaften sowie Darstellungsmethoden wird in einem der nächsten Abschnitte näher eingegangen.

Körper 2 ist das von Tschugaeff[1]) durch trockene Destillation des Dihydrocarvylxanthogensäuremetylesters erhaltene Isolimonen — ein $\Delta^{2,8(9)}$ p-Menthadien — mit folgenden physikalischen Konstanten:

Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D$
172,5—173,5	0,8370	1,47043	−140,58°

Dieser Körper befand sich sehr wahrscheinlich, wie aus den Aufzeichnungen im experimentellen Teil hervorgeht, in den zwischen 170°—180° siedenden Anteilen, die aber dann bei der Destillation über metallischem Kalium zum grossen Teil durch Isomerisation in den Körper 1, das schon erwähnte $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien, übergingen. Schon Tschugaeff hatte jenen Körper (2) als unbeständig erkannt, auch er hat daraus bei der Destillation über metallischem Kalium einen optisch aktiven Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 180°—182° erhalten. Die von ihm festgestellten physikalischen Daten des isomerisierten Körpers weisen ebenfalls auf ein $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien hin. Er hat ebenfalls, aber ohne Erfolg, versucht, aus Körper 1 ein kristallisiertes Nitrosochlorid und ein Tetrabromid, sowie aus Körper 2 ein Nitrosit zu gewinnen.

Ein Kohlenwasserstoff von der Formel 3 — Isoterpinolen — wurde seinerzeit von K. Auwers[2]) versucht darzustellen, jedoch

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. *36* (1904) 988—1052. — C. 1905 I, 93.
[2]) B. *42* (1909) 4895. — C. 1910 I, 641.

ohne Erfolg. Ob eine solche Verbindung bei meiner Arbeit entstehen konnte, bleibt dahingestellt; die physikalischen Konstanten der untersuchten Kohlenwasserstoffe können zu einer Entscheidung hierselbst nicht beigezogen werden; auch dieser Körper müsste auf Grund seiner konjugierten Doppelbindung eine bedeutende Exaltation des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens aufweisen. Aus den Ergebnissen des oxydativen Abbaues muss allerdings gefolgert werden, dass dieser Kohlenwasserstoff praktisch nicht in den zur Untersuchung gelangten Fraktionen vorhanden gewesen sein konnte; denn als Oxydationsprodukt wurde β-Methyladipinsäure erhalten. Das Entstehen dieser Säure aus dem $\Delta^{2,4(8)}$ p-Menthadien (Isoterpinolen) liesse sich aber nicht erklären.

Mit Sicherheit geht aus diesen theoretischen Erwägungen und den experimentellen Resultaten hervor: dass aus den beiden Isomeren, dem Citronellal und dem Rhodinal, ein und dasselbe Terpen (1), das $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien entsteht.

Zur Geschichte des $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadiens.

Im Jahre 1903 erhielt F. Mahla[1]) aus dem Citronellaldoxim über den Nitrosokörper (Nitroso oxamino(3) $\Delta^{8(9)}$ p-Menthen) durch Wasser- und Stickoxydulabspaltung einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, mit folgenden physikalischen Daten:

Siedepkt. bei 9 mm 75^0—80^0, S. G. 0,8491,
Refraktion $38{,}1^0$, n_D 1,49824.

Mahla schreibt diesem neuen Körper auf Grund seiner Darstellung die Konstitution eines $\Delta^{2,8(9)}$ p-Menthadiens oder eines $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadiens zu.

Bereits ein Jahr später hat L. Tschugaeff[2]) aus dem Dihydrocarvylxanthogensäuremethylester durch trockene Destillation ein Limonen vom Siedepunkt 175^0—177^0 und zu 75 % Ausbeute ein Isolimonen vom Siedepunkt $172{,}5^0$—$173{,}5^0$ erhalten, dessen physikalischen Konstanten:

$$d_4^{20}\ 0{,}8370,\ n_D^{20}\ 1{,}47043,\ [\alpha]_D\ -140{,}58^0$$

waren.

Dieses Isolimonen zeichnete sich dazu noch dadurch aus, dass es kein kristallisiertes Tetrabromid und kein Nitrosochlorid lieferte. Beim Kochen mit metallischem Kalium ging dieser Körper in

---

[1]) B. *36* (1903) 484.
[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. *35*, 1116. — C. 1905 I, 93.

einen Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 180°—182° über, der sich nicht in ein Nitrosit verwandeln liess. Für dieses Terpen hat Tschugaeff folgende physikalische Daten angegeben:

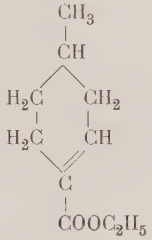
Sdp. 180°—181°: d_4^{20} 0,8460, n_D^{20} 1,48276 $[\alpha]_D$ −87,18°.

Sdp. 181°—182°: d_4^{20} 0,8473, n_D^{20} 1,48538 $[\alpha]_D$ −75,14°.

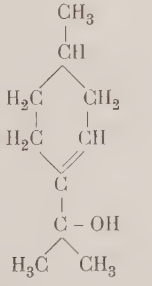
Über die Konstitution dieses Körpers, der nach seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften als $\Delta^{3,8(9)}$ Menthadien anzusprechen ist, hat sich Tschugaeff nicht geäussert; hingegen hat er für das oben erwähnte Isolimonen die Formel des $\Delta^{2,8(9)}$ p-Menthadiens angenommen.

W. H. Perkin jun. und Pickles [1]) haben 1905 auf rein synthetischem Wege das $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien dargestellt und auch genauer untersucht.

Der Δ^3 Tetrahydro-p-Toluylsäureäthylester



wurde mit Jodmethyl und Mg in ätherischer Lösung in das Δ^3 Menthenol(8) übergeführt.



Durch Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat konnte daraus das $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien erhalten werden. Während das Limonen ($\Delta^{1,8(9)}$ p-Menthadien) ein kristallisiertes Nitrosochlorid, sowohl als auch ein kristallisiertes Hydrochlorid gibt und befähigt ist, vier

[1]) Journ. chem. soc. *87* (1905) 639.

Atome Brom anzulagern, zeigte der von Perkin und Pickles erhaltene isomere Kohlenwasserstoff diese Eigenschaften nicht. So zum Beispiel werden nur zwei Bromatome aufgenommen unter Bildung einer unbeständigen Verbindung $C_{10}H_{16}Br_2$, welche Bromwasserstoff abspaltet. Beim Versuch, das Hydrochlorid zu erhalten (mit Salzsäure gesättigtem Eisessig bei 0°), gelangte man zu einem Öl, das beim Ausschütteln mit Wasser Salzsäure abgab, also nicht in einer zur Analyse zuverlässigen Reinheit erhalten werden konnte. Ähnliche Erscheinungen traten auch bei der versuchten Darstellung des Hydrobromids auf und ebenfalls erhielten die beiden Autoren bei der Einwirkung von Nitrosochlorid nur ölige, unbeständige Produkte.

In Gemeinschaft mit F. W. Kay [1]) hat dann später W. H. Perkin jun. (1906) das d $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien erhalten, und zwar aus dem Δ^3 Tetrahydro-p-Toluylsäuremethylester; hierbei wurde die Wasserabspaltung, um eine Racemisierung zu verhindern, mit überschüssigem Magnesiummethyljodid vorgenommen. Bei dem auf diesem Wege erhaltenen Endprodukt wurden, wie auch bei einem nochmals mittelst Kaliumbisulfat gewonnenen d,l $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien die physikalischen Konstanten eingehend bestimmt.

d $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien	d,l $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien
Siedept. 184° (756 mm)	Siedept. 184°—185°
d_4^4 0,8712	d_{10}^{10} 0,8425
d_{15}^{15} 0,8624	d_{15}^{15} 0,8390
d_{25}^{25} 0,8574	d_{20}^{20} 0,8358
$d_4^{12,7}$ 0,86483	$d_4^{17,2}$ 0,83659
n_α 1,49434	n_α 1,46945
n_β 1,50913	n_β 1,48113
n_γ 1,51849	n_γ 1,48824 [2])
$[\alpha]_D^{18}$ +98,2°	

[1]) Journ. chem. soc. *89* (1906) 848.

[2]) Die Brechungsexponenten für die verschiedenen Lichtarten sind bei 17,2° bestimmt worden.

Im gleichen Jahre haben F. W. Semmler und Ch. Rimpel [1]) das $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien dargestellt aus dem Isopulegolchlorid mit Chinolin [2]) und folgende Daten erhalten:

Siedepkt. bei 14 mm 62°—65°, bei gewöhnlichem Druck: 174°—177°.

d_{20} 0,8420, n_D 1,4822, M_D 46,22, im 10 cm Rohr polarisiert + 15°.

Diese Zahlen stimmen vielfach nicht mit den von Perkin und seinen Mitarbeitern gefundenen überein. Die Differenzen sind nach Semmler und Rimpel hervorgerufen durch Verunreinigung der Perkin'schen Produkte mit Terpinen. Während Semmler und Rimpel in ihrem Kohlenwasserstoff mit der Beckmann'schen Lösung die Terpinenreaktion nicht erhalten hatten, ist es ihnen gelungen, in dem Perkin'schen Produkte Terpinen nachzuweisen. Semmler und Rimpel erklären sich dieses Vorkommen von Terpinen durch die isomerisierende Wirkung des Kaliumbisulfats bei der Wasserabspaltung.

Hier ist noch zu erwähnen, dass Semmler und Rimpel durch Aboxydation β-Methyladipinsäure erhalten konnten.

O. Wallach und W. H. Perkin jun. [3]) gelangten noch auf einem andern Wege zum $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien; sie gingen aus von dem von Wallach [4]) synthetisch erhaltenen Δ^3 Tetrahydro-p-Acetyltoluol, aus dem sie mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion Δ^3 p-Menthenol(8) darstellten. Statt mit Kaliumbisulfat wurde die Wasserabspaltung durch mehrtägiges Schütteln mit 1%iger Schwefelsäure beziehungsweise mit 5%iger auf 80° erwärmter Oxalsäure vorgenommen. Der so erhaltene Terpenkohlenwasserstoff siedet bei 184°–185° und zeigte für d_{19} 0,858 und für n_D^{19} 1,4924. Gefunden für $C_{10}H_{16}$ $\overline{2}M_D$ 46,02.

Um eine weitere grössere Menge $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien darzustellen, wurde dann aber nochmals das frühere Perkin'sche Verfahren angewandt.

---

1) B. *39* (1906) 2585.

2) Gleiche Teile Chinolin und Isopulegolchlorid wurden mit Chinolin bei einer Temperatur von 200°—210° miteinander in Reaktion gebracht. Das Chlorid erwies sich übrigens gegen Salzsäure-abspaltende Mittel äusserst resistent, was Semmler und Rimpel zu der Ansicht führte, dass das Chloratom und das tertiäre Wasserstoffatom nicht auf der gleichen Seite der Ringebene liegen.

3) Nachrichten d. kg. Gesellsch. d. Wissensch. Göttingen 1910, Heft I, 96 und A. *374* (1910) 198.

4) A. *365* (1909) 272.

Nach mehrfacher Rektifikation über Natrium erhielt man ein Produkt von folgenden physikalischen Konstanten:

Sdp. 184°—188°: d_{20} 0,8600, n_D^{20} 1,4915, M_D 45,84.

Auch Wallach hat durch Einwirkung von 1%iger Permanganatlösung β-Methyladipinsäure erhalten.

Bald darauf haben W. H. Perkin jun. und Tsan Quo Chou [1]) diesen Kohlenwasserstoff wiederum dargestellt, und zwar haben sie die Wasserabspaltung aus dem d Δ^3 p-Menthenol(8) auf zwei Arten vorgenommen. Erstens mit 5%iger Oxalsäure (I), zweitens mit Methylmagnesiumjodid (II) in der Kälte, auch wurde das racemische Δ^3 p-Menthenol(8) nochmals mit 5%iger Oxalsäure (III) behandelt.

Die diesen Darstellungsverfahren entsprechenden Daten sind:

I. Sdp. 184°—185° (776 mm): d_{16}^{16} 0,8649, n_D 1,4965, M_D 45,9, $[\alpha]_D$ +100,0°.

II. Sdp. 182°—183° (760 mm): $[\alpha]_D$ +90,4°.

III. Sdp. 184°—185°: d_{20}^{20} 0,8598, n_D^{20} 1,4919, M_D 45,9.

K. Auwers und F. Eisenlohr haben sich mit den spektrochemischen Eigenschaften dieses Körpers ebenfalls befasst und haben die Resultate ihrer Untersuchungen in folgenden Veröffentlichungen niedergelegt:

K. Auwers, B. 39 (1906) 3748,

K. Auwers und F. Eisenlohr, Journ. f. prakt, Chem. [2] 82 (1910) 109, 113; ibidem [2] 84 (1911) 7.

Die Konstitution des $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadiens.

Dass der von mir aus dem Citronellal dargestellte Kohlenwasserstoff als $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien angesehen werden muss, geht aus folgenden Betrachtungen und Tatsachen hervor:

Schon in der Einleitung wurde näher ausgeführt, dass ein $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien bei dem dort geschilderten Gange der chemischen Operationen aus dem Citronellal erhalten werden kann.

Über die Art des Kohlenstoffgerüstes des gefundenen Terpens $C_{10}H_{16}$ gibt das bei der Hydrierung als Nebenprodukt einwandfrei festgestellte Cymol Aufschluss. In dem betreffenden Abschnitt des experimentellen Teils findet sich dazu die nähere Begründung.

Konnten schon aus der Darstellungsmethode Schlüsse auf die Lage der zwei Doppelbindungen gezogen werden, so kann man im weitern aus den Ergebnissen des oxydativen Abbaus des

[1]) Journ. chem. soc. *99* (1911) 526.

Kohlenwasserstoffes betreffend der Lage der Doppelbindungen nachstehendes folgern: eine Doppelbindung muss unbedingt zwischen dem Kohlenstoffatom 3 und 4 liegen, da nur ein solcher Körper bei der Oxydation β-Methyladipinsäure geben kann; aus diesem Grunde kann auch die zweite Doppelbindung nicht im Kern liegen, es kämen also für diese nur noch die Lagen $\Delta^{1(7)}$ und $\Delta^{8(9)}$ beziehungsweise $\Delta^{8(10)}$ in Frage. Da aber im Ausgangsprodukt keine Doppelbindung $\Delta^{1(7)}$ besteht und auch durch Abspaltungsreaktion an diesem Ort keine Doppelbindung entstehen kann, so bleibt nur noch die Möglichkeit des konjugierten Systems $\Delta^{3,8(9)}$ offen. Diese Annahme war nun zu bestätigen durch die

Refraktometrische Untersuchung des Kohlenwasserstoffes.

Die Bestimmung der Brechungsindices wurde im grossen Pulfrich'schen Refraktionsapparate vorgenommen, dazu gelangten, wie auch für die Ermittelung des spezifischen Gewichts (im Ostwald-Sprengel'schen Pyknometer) und für die Polarisation, die betreffenden Fraktionen stets unmittelbar nach der Destillation.

Zur Berechnung der Molekularrefraktionen diente die von L. Lorenz und H. A. Lorentz aufgestellte sogenannte n^2-Formel

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Die von K. Auwers und F. Eisenlohr eingeführten spezifischen Exaltationen $E\Sigma$ werden aus obigem Werte erhalten durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{100}{MG}$

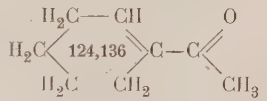
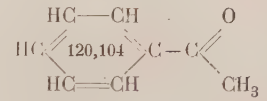
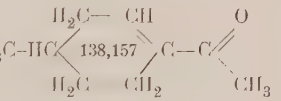
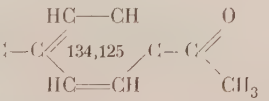
Verbindungen mit gestörten konjugierten Systemen können oft recht schwache Exaltationen aufweisen, deshalb habe ich in meinen spektrochemischen Untersuchungen auch die Dispersion berücksichtigt, da die in Prozenten [1]) ausgedrückten Dispersionsangaben auch in solchen Fällen fast immer noch auf die optische Anomalie des Systems schliessen lassen und auf alle Fälle die aus den Refraktionsdaten gezogenen Schlüsse zu bestärken vermögen.

Die Refraktions- und Dispersionszahlen des $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadiens können nun durch Vergleich mit denjenigen analog gebauter Verbindungen mit ziemlicher Genauigkeit vorausgesagt werden.

Hierzu eignen sich nun am besten Δ^1 Tetrahydroacetophenon Acetophenon, p-Methyl-α-methylstyrol und p-Methyl-Δ^1 tetrahydroacetophenon, das sauerstoffhaltige Analogon zum $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien.

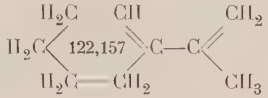
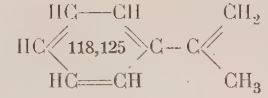
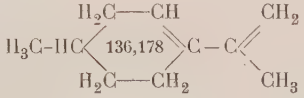
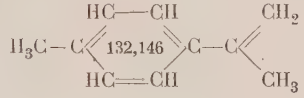
[1]) Der Überschuss zwischen gefundener und berechneter Dispersion wird in Prozenten der berechneten Dispersion ausgedrückt.

Tabelle I

		EM_D	$EM_\beta - EM_\alpha$	Fakt.	$EM_\gamma - EM_\alpha$	Fakt.	$E\Sigma_\beta - E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - E\Sigma_\alpha$
Δ^1 Tetrahydro-acetophenon[1]		0,563						
Acetophenon[2]		0,748	0,266	117,37	0,466	73,42	31,22 %	34,21 %
p-Methyl-Δ^1-tetra-hydroacetophenon[3]		0,781	0,273	135,50	0,479	84,89	36,99 %	40,61 %
p-Methyl-acetophenon[4]		1,354	0,393	108,34	0,701	67,97	42,58 %	47,52 %

[1]) Auwers und Eisenlohr, Journ. f. pr. Chem. [2] 82 (1910) 133. Wallach, A. 360 (1908) 46.
[2]) Auwers und Eisenlohr, Journ. f. pr. Chem. [2] 84 (1911) 20. [3]) Journ. f. pr. Chemie [2] 82 (1910) 134.
[4]) Auwers und Eisenlohr, B. 45, II. (1912) 2780.

Tabelle II

		EM_D	$EM_\beta - EM_\alpha$	Fakt.	$EM_\gamma - EM_\alpha$	Fakt.	$E\Sigma_\beta - E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - E\Sigma_\alpha$
Δ^3 Tetrahydro-α-methyl-Styrol								
α-Methylstyrol [1]		0,784	0,305	99,80	0,494	62,30	30,43 %	30,77 %
$\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien		1,051	0,315	112,48	0,476	70,41	35,38 %	33,51 %
p-Methyl-α-Methylstyrol [2]		1,252	0,399	93,28	0,706	58,24	37,22 %	41,12 %

[1]) Auwers und Eisenlohr, Journ. f. prakt. Chem. [2] 82 (1910) 89. (Körper V).
[2]) Auwers und Eisenlohr, B. 45, II. (1912) 2779.

In vorstehenden Tabellen sind diese Körper mit ihren hierfür in Betracht kommenden optischen Konstanten [1]) zusammengestellt; leider ist von Wallach in dem von ihm dargestellten p-Methyl-Δ^1-tetrahydroacetophenon nur EM_D bestimmt worden. Die Dispersionszahlen lassen sich aber durch Interpolation erhalten und aus diesen durch Multiplikation mit den entsprechenden Faktoren die prozentualen Dispersionsüberschüsse berechnen.

Die in den beiden Tabellen aufgeführten Körper müssen sich in refraktometrischer Hinsicht paarweise ungefähr gleich verhalten, da ja konjugierte Systeme

$$C{=}C{-}C{=}C \text{ und } C{=}C{-}C{=}O$$

die Lichtbrechung gleich beeinflussen.[2])

Aus den Tabellen ist ersichtlich, dass die Refraktionskonstanten M_D und die prozentualen Dispersionszahlen des p-Methyl-Δ^1-tetrahydroacetophenons zwischen denjenigen des Acetophenons und des p-Methylacetophenons liegen. Es müssen aber auch dieselben Konstanten für das $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien zwischen denen des α-Methylstyrols und des p-Methyl-α-methylstyrols zu liegen kommen. Die von mir für diesen Körper gefundenen Werte erfüllen nun in der Tat diese Forderung sehr gut.

Eine in para-Stellung eintretende Methylgruppe verstärkt die spektrochemische Exaltation, es wurde dies von Auwers am p-Methyl-α-methylstyrol nachgewiesen. Dieser Autor [3]) äussert sich darüber wie folgt:

> »Diese Wirkung der p-ständigen Methylgruppe ist nun keineswegs auf das Styrol und ähnliche Kohlenwasserstoffe beschränkt, sondern findet sich in gleicher Weise bei andern Körperklassen wieder.«

In den vorstehenden Tabellen ist nun der Einfluss dieser Methylgruppe besonders gut zu konstatieren, wobei noch die Verschiedenheit dieses Einflusses zutage tritt, je nachdem es sich um Benzolderivate (mit neutral konjugiertem System) oder um partiell hydrierte Benzolabkömmlinge handelt.

Wird im Δ^1 Tetrahydroacetophenon eine paraständige Methylgruppe eingeführt, so steigt der Wert für EM_D um 0,218; wird hingegen das Acetophenon in das p-Methylacetophenon übergeführt, so steigt die Exaltation der Molekularrefraktion um 0,606.

---

[1]) Diese Konstanten sind neu berechnet worden. Siehe Anmerkung Seite 58.

[2]) Auwers B. *45* (1912) 2768. — Vergl. auch Eisenlohr, Spektrochemie org. Verbindungen. Stuttgart 1912. Seite 76.

[3]) B. *45* (1912) 2769.

Die entsprechenden spezifischen Exaltationen zeigen eine Zunahme um 0,108 bezw. 0,387.

Also vermag die para-Methylgruppe in einem System mit neutral konjugierten Doppelbindungen eine dreimal stärkere Erhöhung von $E\Sigma_D$ hervorrufen, als im partiell hydrierten Kern.[1])

Man darf sich wohl diese Tatsache folgendermassen erklären: Durch Eintritt einer Methylgruppe in den Benzolkern wird das neutral konjugierte System gestört, die Doppelbindungen sind nun nicht mehr gleichwertig und daher die Neutralität zum Teil aufgehoben.

Aus diesem ist auch ersichtlich, dass das $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien in Tabelle II kleinere Exaltationen aufweisen muss, als das p-Methyl-α-methylstyrol, was auch wirklich der Fall ist.

Eine Zusammenstellung der physikalischen Konstanten des $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadiens gibt nachstehende Tabelle. In dieser sind neben den von mir gefundenen Werten auch diejenigen früherer Autoren aufgeführt. Hierbei ist zu bemerken, dass Abweichungen sowohl von Verunreinigungen (Polymerisation, Isomerisation) herrühren können, wie auch davon, dass die physikalischen Messungen (Dichte, Brechungsexponent etc.) bei verschiedener Temperatur ausgeführt worden sind. Des fernern ist zu beachten, dass verschiedene Autoren[2]) ein mehr oder weniger mit Terpinen verunreinigtes Produkt zur Untersuchung gebracht hatten, wobei natürlich kleinere Refraktions- und Dispersionswerte gefunden wurden. Wie im experimentellen Teil näher ausgeführt wird, konnte in meinem untersuchten Kohlenwasserstoff kein Terpinen nachgewiesen werden.

Unter den drei von mir in der folgenden Tabelle aufgeführten Kohlenwasserstoffen zeigt der zwischen 180° u. 181° (bei 741,5 mm) siedende Körper hinsichtlich seiner physikalischen Konstanten die beste Übereinstimmigkeit mit den in den Tabellen I und II diskutierten Zahlen.

Als weiterer Identitätsbeweis dieser Kohlenwasserstoffe möge noch erwähnt werden, dass dieselben in Übereinstimmung mit Beobachtungen anderer Autoren weder ein Hydrobromid noch ein Nitrosochlorid oder ein Tetrabromid zu bilden befähigt waren. Es konnte jedoch aus den Abbauprodukten meines $\Delta^{3,8(9)}$ Menthadiens β-Metyladipinsäure isoliert werden. Semmler und Rimpel sowie auch Wallach sind beim Abbau ihres Kohlenwasserstoffes zu demselben Resultat gelangt.

---

[1]) Entsprechend ist auch die prozentuale Dispersionsexaltation.

[2]) Mahla, B. *36* (1903) 489..

	F. Mahla	L. Tschugaeff		W. H. Perkin und Kay		Semmler und Rimpel
				d	i	
Siedetemp.	75°—80° 9 mm	180°—181°	181°—182°	184° 756 mm	184°—185°	174°—177° 62°—65° 14 mm
Dichte	0,8491	0,8460 (d_4^{20})	0,8473 (d_4^{20})	0,86483 $d_4^{12,7}$ 0,8624 d_{15}^{15} 0,8574 d_{25}^{25}	0,8390 d_{15}^{15} 0,83659 $d_4^{17,2}$ 0,8358 d_{20}^{20}	0,8420 (d^{20})
n_D	1,49824	1,4827 (n_D^{20})	1,48538 (n_D^{20})			1,48422
n_α				(t = 17,2°) 1,49434	(t = 17,2°) 1,46945	
n_β				(t = 17,2°) 1,59013	(t = 17,2°) 1,48113	
n_γ				(t = 17,2°) 1,51849	(t = 17,2°) 1,48824	
M_D	47,03	45,90	46,09			46,29
M_α				45,87 [1]	45,37 [2]	
M_β				47,03	46,33	
M_γ				47,75	46,92	
$M_\beta - M_\alpha$				1,16	0,96	
$M_\gamma - M_\alpha$				1,88	1,55	
EM_D	1,78	0,65	0,85			1,05
EM_α				0,89	0,39	
EM_β				1,16	0,46	
EM_γ				1,35	0,52	
$EM_\beta - EM_\alpha$				0,27	0,07	
$EM_\gamma - EM_\alpha$				0,45	0,13	
$E\Sigma_D$	1,31	0,48	0,62			0,77
$E\Sigma_\alpha$				0,65	0,29	
$E\Sigma_\beta$				0,85	0,34	
$E\Sigma_\gamma$				0,99	0,38	
$E\Sigma_\beta - E\Sigma_\alpha$				30,3 %	7,86 %	
$E\Sigma_\gamma - E\Sigma_\alpha$				31,4 %	9,15 %	
$[\alpha]_D^{20}$		−87,18°	−75,14°	+98,2° (t=18°)		

[1]) Die Zahlen dieser Vertikalkolonne sind unter Zugrundelegung des Spez.-Gew. $d_4^{12,7}$ = 0,8648 berechnet worden und diejenigen der Kolonne [2]) analog auf das Spez.-Gew. $d_4^{17,2}$ = 0,83659 bezogen

Wallach und Perkin		W. H. Perkin und Tsan Quo Chou		Abegg		
184°—185°	184°—188°	184°—185° 776 mm	184°—185°	59°—60° 12 mm	177°—178° 744 mm	180°—181° 741,5 mm
$0{,}858\ d_{19}$	0,860 (d_{20})	0.8649 (d^{16}_{16})	0,8598 (d^{20}_{20})	0,84275(d^{20}_{4})	0,83934(d^{20}_{4})	0,84904(d^{20}_{4})
($t = 19^0$) 1,4924	($t = 20^0$) 1,4915	1,4965	($t = 20^0$) 1,4919	($t = 20^0$) 1,48201	($t = 20^0$) 1,482594	($t = 20^0$) 1,48907
				1,47838	1,479455	1,48497
				1,491779	1,492746	1,499945
				1,500275	1,501818	1,50864
46,08	45,90	46,03	45,94	46,0679	46,3026	46,2965
				45,7718	46,0410	45,9657
				46,8625	47,1310	47,1693
				47,5482	47,8657	47,8619
				1,0906	1,0900	1,2036
				1,7764	1,8247	1,8962
0,83	0,65	0,79	0,70	0,8223	1,0570	1,0509
				0,7930	1,0622	0,9869
				0,9947	1,2632	1,3015
				1,1491	1,4666	1,4628
				0,2016	0,2010	0,3146
				0,3561	0,4044	0,4759
0,61	0,48	0,58	0,51	0,6038	0,7762	0,7717
				0,5823	0,7800	0,7247
				0,7304	0,9276	0,9557
				0,8438	1,0770	1,0742
				22,68 %	22,61 %	35,38 %
				25,07 %	28,47 %	33,51 %
		+100°			+19,396°	+35,88°

Anmerkung. Zu den Berechnungen der von mir angeführten Molekularrefraktionen wurden die Tabellen des »Refraktometrischen Hilfsbuches« von Prof. Dr. W. A. Roth und Dr. F. Eisenlohr [1]) benützt. Den Molekulargewichten habe ich die Atomgewichtstabelle 1918 zugrunde gelegt. Im Laufe der Zeit hat das Atomgewicht des Kohlenstoffes eine kleine Änderung erfahren, auch sind im Jahre 1910 von Dr. F. Eisenlohr [2]) neue Atomrefraktionszahlen aufgestellt worden, die zum Teil von den frühern abweichen. Ich habe daher, um in vorstehender Tabelle einheitlich berechnete Vergleichswerte zu erhalten, die Refraktionszahlen sämtlicher Autoren einer konformen Neuberechnung unterzogen, während im Text die von den verschiedenen Forschern angeführten Werte unverändert belassen wurden.

Diterpene.

Bei der Umwandlung des Citronellals in Ringterpene wird zum grossen Teil neben höhern Polymerisationsprodukten ein Diterpen erhalten, wie dies aus dem experimentellen Teil näher hervorgeht.

Diterpene kommen in der Natur vor, wenngleich sie infolge ihres sehr hoch liegenden Siedepunktes und ihrer schweren Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen in ätherischen Ölen bisher selten aufgefunden worden sind. Schon A. Renard [3]) hat aus Kolophonium Kohlenwasserstoffe erhalten, die einen Siedepunkt von über 300° zeigten, die er als polymere Terpene erklärte. Aus den hochsiedenden Anteilen des Campheröls haben Semmler und Rosenberg [4]) Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{20}H_{32}$ und dem Siedepunkt 180°—190° (bei 11 mm) dargestellt — das α-Camphoren und das β-Camphoren. Auch ein Oxyd aus der Diterpenreihe ist von K. E. Spornitz [5]) in der Natur vorgefunden worden, und zwar in den hochsiedenden Fraktionen des Javanischen Citronellöls. (Sdp. 182°—183°, 12 mm.)

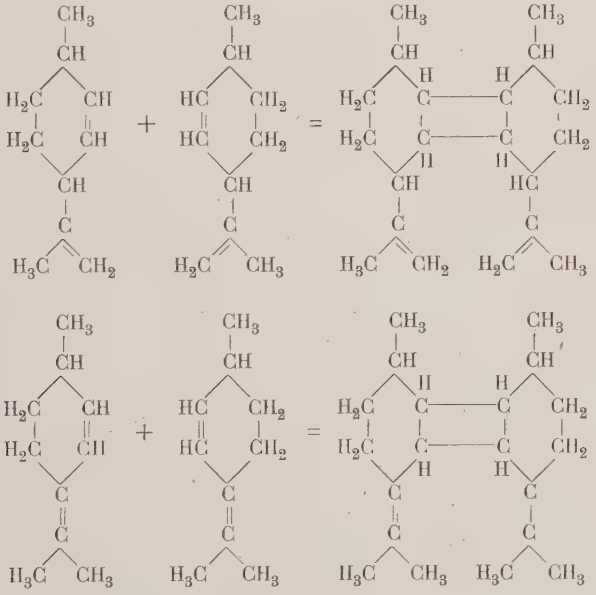
Ausgehend von Terpenkohlenwasserstoffen und den entsprechenden Alkoholen, Aldehyden und Ketonen ist man schon öfters [6])

[1]) Veit & Cie., Leipzig 1911. [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. *75* (1910) 585.
[3]) Annales de Chimie et de Physique [6] *1* (1884) 255.
[4]) B. *46* (1913) 771. [5]) B. *47* (1914) 2478.
[6]) Deville, Ann. de Chim. et de Phys. LXXV, 37. [A. *37* (1841) 192], III, 25; 80 [A. *71* (1849) 350]. — M. Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. III, *39* (1853) 19. — M. Ballo, A. *197* (1879) 332. — Hell und Stürcke, B. *17* (1884) 1973. — Lafont, Ann. de Chim. et de Phys. [6] *15* (1888) 174. — Bouchardat u. Lafont., Compt. rend. *113* (1891) 551. — Berkenheim, B. *25* (1892) 692. — S. Tolloczko, Jour. russ. phys. chem. Ges. *29* (1896) 39 [C. 1898, I. 105]. — Barbier u. Léser, Compt. rend. *124* (1897) 1311. — F. W. Semmler, B. *42* (1909) 524. — Wegscheider und Späth, Mon. d. Chem. *30* (1909) 848. — Semmler u. Jonas, B. *46* (1913) 1566; B. *47* (1914) 2077. — Wallach, A. *403* (1914) 73.

zu Diterpenen gelangt. Sowohl hohe Temperaturen als auch chemische Agentien können diese Umwandlung bewirken, von letzteren sind hier zu nennen: Ameisensäure, Essigsäureanhydrid, Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorpentoxyd. Im Vergleich zu ihren niedern Homologen konnten sie bis jetzt noch nicht so eingehend charakterisiert werden, was zum Teil auf ihrer geringen Befähigung zur Bildung von festen Derivaten (Nitrosochlorid, Hydrochlorid etc.) beruht, wie auch auf ihrem grossen Bestreben, an der Luft Sauerstoff aufzunehmen. Die Diterpene haben eine grössere Bedeutung erlangt insofern, als sie Harries [1]) zum Kautschuk in Beziehung gebracht hat.

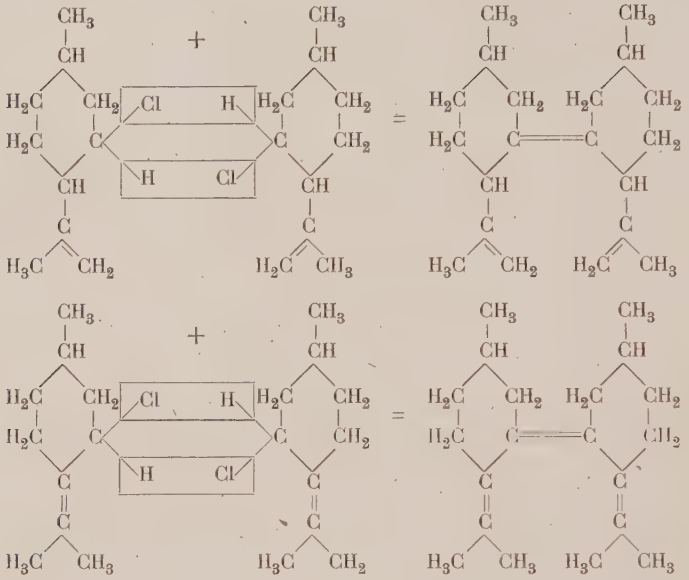
Die Bildung meines Diterpens erkläre ich mir auf folgende Weise: Aus dem unbeständigen Chlorierungsprodukt des Citronellals haben sich bei der Salzsäureabspaltung zwei Moleküle vereinigt, entweder durch Anlagerung an eine Doppelbindung oder indem die Halogenwasserstoffabspaltung so vor sich gegangen ist, dass sich je aus einem Molekül Chlor und aus einem zweiten Wasserstoff abgespalten hat.

Die erste Annahme lässt zwei tricyklische Diterpene $C_{20}H_{32}$ entstehen, entsprechend der verschiedenen Lage der Doppelbindungen im Citronellal und Rhodinal:

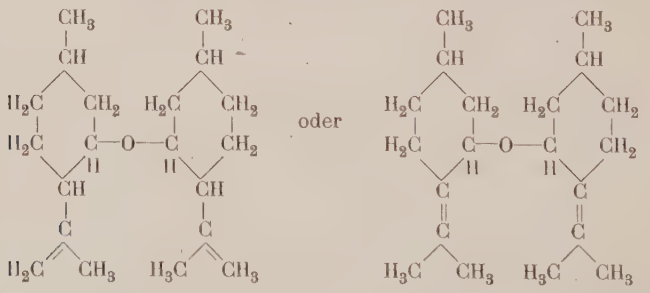


[1]) B. *35* (1902) 3264.

Die zweite Auffassung führt analog zu zwei bicyklischen Diterpenen $C_{20}H_{32}$ [3]:



Dass ein bimolekulares Terpen entstanden ist, geht einwandfrei aus der Molekulargewichtsbestimmung hervor. Die Resultate der Elementaranalyse lassen aber vermuten, dass demselben noch in geringer Menge ein sauerstoffhaltiges Diterpen beigemischt ist. Dieses hat der Einwirkung von Natrium und Kalium standgehalten und auch die Verbrennung nach der Hydrierung weist immer noch auf einen Gehalt an Sauerstoff hin. Wahrscheinlich ist das beigemischte Oxyd identisch mit dem von F. W. Semmler und K. G. Jonas[1]) erhaltenen Dicitronelloxyd. Dieser Körper wurde von ihnen hergestellt durch Erhitzen von Citronellal mit Oxalsäure im Bombenrohr, sie schreiben dem Oxyd folgende Konstitution zu:



[1]) B. 47 (1914) 2079. — Siehe auch K. E. Spornitz, B. 47 (1914) 2478, 2481.

Die physikalischen Daten dieses Dicitronelloxyds sind:

Siedepunkt	d_{20}	n_D	α_D
190°–200° (17 mm)	0,9193	1,49156	+ 4°

Alle bis jetzt untersuchten Diterpene und Diterpenoxyde weisen eine sehr geringe optische Aktivität auf; auch in diesem Punkte stimmt das von mir untersuchte Gemisch mit den Beobachtungen der andern Autoren überein.

In nachstehender Tabelle sind die von mir gefundenen physikalischen Werte aufgeführt und zum Vergleich noch die Konstanten von zwei Diterpenen angegeben, welche ebenfalls F. W. Semmler und K. G. Jonas [1]) synthetisch gewonnen hatten. Körper I ist aus r-β-Phellandren durch Erhitzen im Einschlussrohr, und Körper II aus Limonen durch Erhitzen im Einschlussrohr bei Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure erhalten worden.

	Siedepunkt	d_{20}	n_D	α_D^{20}
I	181°–185° (10 mm)	0,9130	1,50803	+ 9,5°
II	175°–190° (10 mm)	0,9081	1,50376	± 0°
	181° (11 mm)	0,9137	1,49308	+ 2,36°

Leider ist es mir nicht gelungen, das Diterpen vom Diterpenoxyd zu trennen, da sich weder ein Hydrochlorid noch ein Bromid aus dem Gemisch abscheiden liess. Merkwürdig ist, dass aus den synthetisch dargestellten Diterpenen und ihren Oxyden ebenfalls keine solche feste Reaktionsprodukte erhalten werden konnten, während aus den natürlich vorkommenden, dem α-Camphoren und dem von K. E. Spornitz aus Java-Citronellöl isoliertem Dicitronelloxyd, feste Hydrochloride abgeschieden worden sind. Somit ist bis jetzt eine Identität der natürlich vorkommenden Diterpene und Diterpenoxyde mit solchen auf synthetischem Wege erhaltenen noch fraglich.

Es ist noch die Beobachtung zu erwähnen, dass, wenn bei der Hydrierung dieser hochsiedenden Produkte die Temperatur von 200° überschritten wird, man blaufluorescierende Hydrierungs-

[1]) B. 47 (1914) 2078.

produkte bekommt. Ich fasse dies als Anzeichen dafür auf, dass bei dieser Temperatur Dehydrierung eingetreten ist. H. Kaufmann gibt in seinem Buch »Die Beziehungen zwischen Fluorescenz und Konstitution« an, dass Äthylenbindungen unter Umständen zu starker Fluorescenz Veranlassung geben; er äussert sich darüber folgendermassen: »Diese Bindungen können wir in Verkettung mit Benzolresten in den stark fluorescierenden hochmolekularen Kohlenwasserstoffen wie Anthracen annehmen, wahrscheinlich wird die Wirkung wie in andern Fällen durch cyklische Anordnungen unterstützt.»

Experimenteller Teil.

Chlorierung von Citronellal.

Zur Chlorierung des Citronellals wurden Versuche angestellt mit Thionylchlorid, Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid, dabei sind niedersiedendes Ligroin (von Fraktion unter 70°) und Äther als Lösungsmittel verwendet worden. Die Versuche sind angesetzt worden in einem Rundkolben, der mit Tropftrichter und Rückflusskühler versehen war. Um den Zutritt der Luftfeuchtigkeit zu verhindern, diente ein dem Kühler angesetztes Chlorcalciumrohr.

1. Versuch.

25 gr Citronellal liess man zu einer Lösung von 20 gr Thionylchlorid in 100 ccm Ligroin langsam zutropfen, es setzte sofort eine lebhafte Schwefeldioxyd- und Salzsäureentwickelung ein. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Ligroin auf dem Wasserbad abgedampft und die verbleibenden Reste des Lösungsmittels im Vakuum bei 12 mm Druck und 80° entfernt. Die Ausbeute an chloriertem Aldehyd betrug 27 gr. Es wurde nun versucht durch Vakuumdestillation aus diesem Rohprodukt ein Chlorid von einheitlicher Zusammensetzung zu erhalten. Dies war jedoch unmöglich, da schon bei einer Temperatur von 100° und 11 mm Druck unter heftigem Schäumen Salzsäureabspaltung eintrat.

Um diese Abspaltung zu vervollständigen, wurde das Chlorierungsprodukt mit 30 ccm $33^1/_3$ %igem methylalkoholischem Kali

$4^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Als Rückstand verblieben im Destillationskolben beträchtliche Mengen harziger Polymerisationsprodukte. Aus dem Destillat konnten durch Ausäthern und Abdampfen des Lösungsmittels 6,5 gr eines hellgelb gefärbten Öles erhalten werden, welches durch Destillation unter vermindertem Druck fraktioniert wurde.

Druck	Bad-temperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
11,5	90—110	75—90	2
	110—125	90—100	2,5
	125—135	100—110	2

Durch Flammenreaktion vermittelst Kupferoxyd (Beilstein'sche Probe) konstatierte ich, dass sämtliche Fraktionen noch Halogen enthielten. Zudem war das erhaltene Destillat durch kleine Beimengungen von organischen Schwefelverbindungen verunreinigt, es ist dies aus dem eigentümlichen Geruch zu schliessen, der den Fraktionen anhaftet.

2. Versuch.

Analog wie im vorhergehenden Versuch wurden in einer Lösung von 100 ccm Ligroin 20 gr Citronellal mit 20 gr Phosphortrichlorid in Reaktion gebracht, dann wurde das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen und ausgeäthert. Da aus dem Ätherauszug nur in kleiner Ausbeute ein chlorierter Terpenkörper erhalten wurde, konnte diese Chlorierungsmethode nicht befriedigen. Zur Hauptsache ist dabei eine Phosphorverbindung des Citronellals entstanden, welche aus der wässerigen Lösung durch Aussalzen als wasserklare Flüssigkeit von Syrupkonsistenz erhalten wird.

3. Versuch.

Weitere Chlorierungsversuche wurden mit Phosphorpentachlorid in Ligroin- und in Ätherlösung ausgeführt. Das Arbeiten in ätherischer Lösung zeigte sich nach einer Reihe von Versuchen als vorteilhafter, da hiebei bedeutend weniger Harzprodukte ge-

bildet werden. Zur Chlorierung des Citronellals mit Phosphorpentachlorid wird wie folgt verfahren:

100 gr Citronellal lässt man zu einer Mischung von 135 gr Phosphorpentachlorid und 200 gr gut getrocknetem Äther tropfenweise zufliessen. Es entsteht eine lebhafte Salzsäureentwicklung und durch die Reaktionswärme wird das Lösungsmittel zum Sieden erhitzt. Durch Regulieren der Aldehydzugabe und event. Wasserkühlung wird die Chlorierung so geleitet, dass der Äther bis zum Schluss der Reaktion in leichtem Sieden gehalten wird. Ist alles Citronellal eingetragen, so wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung und dann von dem kleinen Rest unverbrauchten Phosphorpentachlorid in Eiswasser abgegossen. Durch Ausäthern der mit Soda neutralisierten Lösung werden etwa 95—100 gr eines chlorierten Produktes erhalten.

Untersuchung des durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citronellal erhaltenen Körpers.

50 gr des nach vorstehender Methode erhaltenen Öles wurden der Vakuumdestillation unterworfen:

Druck	Badtemperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
11	110—125	65—75	9
	125—150	75—100	12
	150—180	100—105	5
	180—220	105—140	2
	220—250	140—190	6

Bei einer Badtemperatur von 90° färbte sich der Kolbeninhalt rotbraun. Die erste Fraktion 65°—75° destillierte als hellgelb gefärbte klare Flüssigkeit in die Vorlage. Bei 75° Siedetemperatur beobachtete man unter Nebelbildung im Kolben und Trübung des Destillates Salzsäureabspaltung. Zwischen 100—105° wurden keine Zesetzungserscheinungen beobachtet; aber bei 105° trat wieder Abspaltung von Säure auf unter heftigem Schäumen des Kolbeninhaltes und Dunkelfärbung des Destillates.

Im Kolben blieb ein schwerflüssiges dunkles, grün fluoreszierendes Öl zurück, welches beim Erkalten zu einer pechartigen Masse erstarrte. Diese Masse löste sich in kaltem Alkohol und Ligroin ziemlich schwer, in Äther etwas leichter.

Die Fraktionen wurden wieder vereinigt und nochmals destilliert, wobei wieder etwas Salzsäure abgespalten wurde, so dass die Fraktionen sauer reagierten. Diese wurden mit verdünnter Sodalösung gewaschen, dann getrocknet und fraktioniert:

Druck	Bad-temperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
11,5	95—100	65—75	4 I
	102—117	75—90	6 II
	117—122	90—100	3 III
	122—133	100—115	3 IV
	133—194	115—140	1
	194—240	140—190	7

Bei allen Fraktionen fiel die Beilsteinsche Halogenprobe positiv aus.

Um über die Beständigkeit des Chlorierungsproduktes und über die Art und Weise der bei der Destillation erfolgten Salzsäureabspaltung einigen Aufschluss zu erhalten, sind von den Fraktionen I bis IV Chlorbestimmungen gemacht worden.

Fraktion I.

0,2080 gr Subst. gaben 0,0344 gr Ag Cl oder 4,10 % Cl
0,3124 gr » » 0,0526 gr » » » 4,16 % Cl

Fraktion II.

0,2461 gr Subst. gaben 0,0830 gr Ag Cl oder 8,34 % Cl
0,2184 gr » » 0,0747 gr » » » 8,46 % Cl

Fraktion III.

0,2104 gr Subst. gaben 0,0952 gr Ag Cl oder 11,19 % Cl
0,2046 gr » » 0,0932 gr » » » 11,26 % Cl

Fraktion IV.

0,2018 gr Subst. gaben 0,2382 gr Ag Cl oder 29,18 % Cl
0,3093 gr » » 0,3631 gr » » » 29,02 % Cl

Aus den erhaltenen Analysenresultaten geht hervor: dass das Reaktionsprodukt sehr leicht Salzsäure abspaltet, dabei aber kein einheitliches Monohydrochlorid gebildet wird, denn in diesem Falle müsste der minimalste Gehalt an Chlor wenigstens 20,54 % (berechnet auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}HCl$) betragen. Der niedrige Chlorgehalt der drei ersten Fraktionen weist darauf hin, dass schon durch die Vakuumdestillation zum Teil eine vollständige Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure stattgefunden hat.

Salzsäureabspaltung mit Pyridin.

45 gr des mit Phosphorpentachlorid chlorierten Citronellals wurden mit 70 gr frisch über Ätzkali destilliertem Pyridin auf dem Ölbad am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach 6-stündiger Kochzeit wurden das überschüssige Pyridin und ein hellgelbes Öl durch Wasserdampfdestillation abgetrieben. Im Kolben blieb ein auf dem Wasser schwimmendes dickflüssiges Öl zurück. Zur Entfernung des Pyridins versetzte man das Destillat mit Schwefelsäure und ätherte aus. Nach dem Trocknen über geglühtem Glaubersalz und Abdestillieren des Äthers ist das mit Wasserdampf flüchtige Öl in einer Ausbeute von 28 gr erhalten worden. Dieses Öl wurde unter vermindertem Druck fraktioniert:

Druck	Bad-temperatur	Siedepunkt	
mm	Grad	Grad	gr
12	90—110	60—70	7
	112—126	70—80	7,5
	126—132	80—90	6
	132—147	90—100	3

Durch die Beilstein'sche Probe erwiesen sich alle Fraktionen als halogenhaltig. Von der sehr wahrscheinlich am meisten Halogen enthaltenden Fraktion 90—100° wurde eine Chlorbestimmung gemacht.

0,5316 gr Subst. gaben 0,0614 gr AgCl oder 2,85 % Cl.

Salzsäureabspaltung mit methylalkoholischem Kali.

50 gr chlorierter Citronellaldehyd wurde mit 150 gr $33^1/_3$%igem methylalkoholischem Kali 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, dann wurden vermittelst Wasserdampfes die flüchtigen Anteile des Reaktionsproduktes abdestilliert. In etwas grösserer Ausbeute als beim vorhergehenden Versuch verblieb im Kolben ein dickflüssiges Öl.

Durch Ausäthern des Destillates erhielt ich etwa 20 gr eines Terpens, das bei der Destillation das gleiche Bild zeigte wie das Produkt des vorhergehenden Versuches.

Da die Ausbeute an mit Wasserdampf flüchtigem Terpenkörper bedeutend kleiner war als beim Abspaltungsversuch mit Pyridin konnte diese Methode nicht befriedigen; zudem zeigte die Prüfung auf Halogen, dass auch diesmal kein absolut chlorfreies Produkt erhalten worden ist.

Salzsäureabspaltung mit Natriumäthylat.

50 gr Chlorierungsprodukt wurden 5 Stunden lang am Rückflusskühler mit einer aus 20 gr Natrium und 100 gr Alkohol bereiteten Natriumäthylatlösung gekocht und mit Wasserdampf destilliert. Die beim vorhergehenden Versuch erhaltene kleine Ausbeute an mit Wasserdampf flüchtigem Öl führte ich auf die stark verharzend und polymerisierend wirkende Kalilauge zurück.

Um den Körper vor dem Einfluss dieser Lauge zu schützen, mischte ich vor der Wasserdampfdistillation dem Reaktionsprodukt noch 75 gr Magnesiumsulfat bei, welches die freie Base im Moment des Entstehens unschädlich macht.

Das mit Wasserdampf flüchtige Öl ist nach dieser Arbeitsmethode ungefähr in gleicher Menge wie beim ersten Versuch erhalten worden. Das Ausäthern und Trocknen des Körpers wird aber durch den vorhandenen Alkohol ungleich mehr erschwert, so dass die Salzsäureabspaltung vermittelst Pyridin diesem Verfahren vorzuziehen ist.

Auch hier ist die Beilstein'sche Halogenprobe wieder positiv ausgefallen. Die nach dem ersten Versuch ausgeführte Chlorbestimmung zeigt jedoch, dass die Beimengung von halogenhaltigem Körper nur unbedeutend sein kann. Ich hoffte die Fraktionen durch Behandeln mit amalgamierten Aluminiumspänen oder molekularem Silber vollständig halogenfrei zu bekommen.

Versuch zur Entchlorung vermittelst amalgamiertem Aluminium.

10 gr des durch Salzsäureabspaltung mit Pyridin gewonnenen Produktes wurden 15 Minuten lang mit 2 gr aktivierten Aluminiumspänen geschüttelt. Eine Veränderung der Aluminiumspäne konnte dabei nicht konstatiert werden. Das Öl wurde nun abfiltriert und destilliert, im Destillat konnte immer noch Halogen nachgewiesen werden.

Das zu vorstehendem Versuch verwendete Aluminium wurde nach folgendem Verfahren hergestellt:

Entölte Aluminiumspäne werden mit Natronlauge angeätzt, mit Wasser abgespült und zweimal je 2 Minuten mit $^1/_2$ %iger Mercurichloridlösung behandelt. Dann wäscht man wieder mit kaltem Wasser und trocknet, sobald die nun reaktionsfähig gewordenen Späne das Wasser zu zersetzen anfangen, durch Waschen mit Alkohol, Äther und Ligroin. Die Aluminiumspäne werden sodann in Ligroin aufbewahrt.

Versuch zur Entchlorung vermittelst molekularem Silber.

Einige ccm des halogenhaltigen Öles wurden im Reagenzrohr mit einer Messerspitze molekularem Silber geschüttelt, ohne dass dabei eine Reaktion beobachtet werden konnte. Beim Anwärmen des Reaktionsgemisches trat momentane Verharzung (Polymerisation) ein.

Zur Herstellung des molekularen Silbers wird wie folgt verfahren:

Frisch gefälltes Chlorsilber wird auf einer Zinkplatte verstrichen und öfters mit einem Spatel umgeschürt, dann auf eine Nutsche gebracht und mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen. Nach der Behandlung mit Alkohol und Äther wird im Trockenschrank getrocknet.

Untersuchung der Kohlenwasserstofffraktionen.

Im theoretischen Teil ist dargelegt worden, dass durch Salzsäureabspaltung aus chloriertem Citronellal sehr wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe entsteht. Die Destillation des Abspaltungsproduktes bestätigt diese Annahme. Das erhaltene Öl geht bei 12 mm Druck unter gleichmässigem Ansteigen des Quecksilberfadens zwischen 60^0—90^0 über, ohne dass dabei eine konstant siedende Fraktion erhalten werden kann. Ich versuchte nun durch systematische Fraktionierung das Kohlen-

wasserstoffgemisch in seine Komponenten zu zerlegen; zu diesem Zwecke wurden in Portionen von je 300 gr grössere Mengen Citronellaldehyd verarbeitet. Da sich Pyridin als das geeignetste Mittel zur Salzsäureabspaltung erwiesen hat (ein Versuch mit Chinolin zeitigte ebenfalls keine günstigeren Resultate), wurde die Halogenwasserstoffabspaltung mit diesem Körper ausgeführt, die Kochzeit jedoch auf 10 Stunden verlängert. Die daraus resultierenden chlorhaltigen Fraktionen sind noch einmal der Pyridinbehandlung unterworfen worden. Zur Entfernung der letzten Halogenspuren wurde das Kohlenwasserstoffgemisch in ätherischer Lösung am Rückflusskühler über metallischem Natrium zum Sieden erhitzt. Die Fraktionierung geschah im Vakuum und wurde im Willstätterkolben vorgenommen unter Beigabe von ein wenig Kaliummetall.

Die Destillation über Kalium hatte zur Folge, dass die sonst immer etwas gelblich erhaltenen Fraktionen nun vollständig farblos wurden. Natrium zeigte diese günstige entfärbende Eigenschaft nicht.

Fraktion I[a]: Sdp. 160°—162°, 742 mm.

Analyse: 0,2482 gr Substanz gaben:
0,7876 gr CO_2 und 0,2872 gr H_2O.

Für $C_{10}H_{18}$ Ber.: 86,87 % C, 13,13 % H.
Gef. 86,54 % C, 12,94 % H.

Spez. Gewicht $d_4^{20} = 0{,}7849$.

Refraktion:

	n_D	n_α	n_β	n_γ
Gefunden:	1,44652	1,44362	1,45363	1,4596
Linaloolen [1])	1,455			
Cyclolinaloolen [1])	1,4602			

	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.:	46,98	46,716	47,634	48,168	0,918	1,452
Ber. $\overline{1}$	45,711	45,478	46,274	46,751	0,796	1,273
Ber. $\overline{2}$	47,444	47,164	48,098	48,644	0,934	1,48

[1]) *Semmler*, B. *27* (1894) 2520; B. *31* (1898) 835.

Die gefundenen Konstanten weisen auf ein Gemisch von Linaloolen $C_{10}H_{18}|\overline{2}$ und Cyclolinaloolen $C_{10}H_{18}|\overline{1}$ hin.

Siedepunkt und Dichte dieser Körper sind nach Semmler:

Linaloolen Sdp. 165^0—168^0, $d_{20} = 0{,}7882$.
Cyclolinaloolen Sdp. 165^0—167^0, $d_{20} = 0{,}8112$.

Eine zur Kontrolle vorgenommene zweite Untersuchung desselben Materials (nach nochmaliger Destillation über Kalium) führte zu folgenden Resultaten:

Fraktion Ib: Sdp. 160^0—162^0, 739 mm.

Analyse: 0,1514 gr Substanz gaben 0,4814 gr CO_2 und 0,1742 gr H_2O.

Für $C_{10}H_{18}$: Ber. 86,87 % C, 13,13 % H.
Gef. 86,72 % C, 12,86 % H.

Spez. Gewicht: $d_4^{20} = 0{,}7867$.

Refraktion:

	n_D	n_α	n_β	n_γ
Gefunden:	1,44642	1,44362	1,45353	1,4597
Linaloolen	1,455			
Cyclolinaloolen	1,4602			

	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.:	46,862	46,607	47,507	48,065	0,900	1,458
Ber. $\overline{1}$	45,711	45,478	46,274	46,751	0,798	1,273
Ber. $\overline{2}$	47,444	47,164	48,098	48,644	0,934	1,48

Polarisation:

$$\alpha_D^{20} = + 5{,}52^0 \quad [M]_D^{22} = + 7{,}62^0$$

Die Konstanten sind nach der Destillation annähernd gleich geblieben. Immerhin scheint mir bemerkenswert, dass sich die Refraktionszahlen denjenigen des Cyclolinaloolens etwas genähert haben.

Fraktion II: Sdp. 162°—163°, 740 mm.

Analyse: 0,2128 gr Substanz gaben 0,6762 gr CO_2 und 0,2472 gr H_2O.

Für $C_{10}H_{18}$: Ber. 86,87 % C, 13,13 % H.
Gef. 86,66 % C, 12,99 % H.

Spez. Gewicht: $d_4^{20} = 0{,}8017$.

Refraktion:

	n_α	n_β	n_γ
Gefunden:	1,44915	1,45950	1,46570

	M_α	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.:	46,23	47,15	47,695	0,92	1,456
Ber. $\overline{1}$	45,478	46,274	46,751	0,796	1,273
Ber. $\overline{2}$	47,164	48,098	48,644	0,934	1,48

$n_\alpha = 1{,}44915$ $n_\beta = 1{,}45950$ $n_\gamma = 1{,}46570$.

Diese Fraktion ist, nach den physikalischen Konstanten zu schliessen, ebenfalls ein Gemisch von Linaloolen und Cyclolinaloolen. Dieser letztere Körper ist in etwas grösserer Menge vorhanden, als in den zuvor untersuchten Fraktionen.

Fraktion III: Sdp. 165°—166°, 739 mm.

Analyse: 0,2065 gr Substanz gaben 0,6592 gr CO_2 und 0,2408 gr H_2O.

Für $C_{10}H_{18}$: Ber. 86,87 % C, 13,13 % H.
Gef. 87,06 % C, 13,04 % H.

Spez. Gewicht: $d_4^{20} = 0{,}80273$.

Refraktion:

	n_D	n_α	n_β	n_γ
Gefunden:[1]	1,454	1,45125	1,46179	—
Linaloolen	1,455			
Cyclolinaloolen	1,4602			

[1]) Die γ Linie war nicht zu erkennen.

	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.:	46,514	46,357	47,291	—	0,934	—
Ber. $\overline{\vert 1}$	45,711	45,478	46,274	46,751	0,796	1,273
Ber. $\overline{\vert 2}$	47,444	47,164	48,098	48,644	0,934	1,48

Polarisation:

$$\alpha_D^{20} = +\ 10{,}91^0,\quad [M]_D^{20} = +\ 15{,}07^0$$

Diese Fraktion nähert sich in den gefundenen Konstanten dem Cyclolinaloolen $C_{10}H_{18}\,\overline{\vert 1}$:

	Sdp.	d_{20}	n_D^{20}
	Grad		
Linaloolen	165—168	0,7882	1,455
Gef. Körper	165—166	0,80237	1,454
Cyclolinaloolen	165—167	0,8112	1,460

Fraktion IV: Sdp. 170°—171°, 739 mm.

Analyse: 0,2046 gr Substanz gaben 0,6596 gr CO_2 und 0,2183 gr H_2O.

Für $C_{10}H_{16}$: Ber. 88,16% C, 11,84% H.
Gef. 87,95% C, 11,94% H.

Spez. Gewicht: $d_4^{20} = 0{,}82301$.

Refraktion:

	n_D	n_α	n_β	n_γ
Gefunden:	1,46649	1,46324	1,47475	1,48195

	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.:	45,850	45,575	46,544	47,148	0,969	1,573
$C_{10}H_{16}\,\overline{\vert 2}$	45,244	44,978	45,867	46,400	0,889	1,422

Polarisation:

$$\alpha_D^{20} = +15{,}72^0, \quad [M]_D^{20} = +21{,}40^0.$$

Aus dieser Fraktion wurde durch mehrmalige Destillation über Kalium schliesslich eine beständige Fraktion vom Siedepunkt 180°—181° erhalten; es ist dies ein Zeichen, dass durch diese Operation Isomerisation stattgefunden hat.

Fraktion V: Sdp. 181°—182°, 741,5 mm.

Analyse: 0,1488 gr Substanz gaben 0,4807 gr CO_2 und 0,1586 gr H_2O.

Für $C_{10}H_{16}$: Ber. 88,16 % C, 11,84 % H.
Gef. 88,14 % C, 11,93 % H.

Spez. Gewicht: $d_4^{20} = 0{,}849042$.

Refraktion:

	n_D	n_α	n_β	n_γ
Gefunden:	1,48907	1,48497	1,499945	1,508640

	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gefunden:	46,297	45,966	47,169	47,862	1,203	1,896
Ber. $C_{10}H_{16}\overline{\overline{2}}$	45,246	44,979	45,868	46,399	0,889	1,420
EM	1,051	0,987	1,301	1,463	0,314	0,476
EΣ	0,772	0,725	0,956	1,074	35,32 %	33,52 %

Polarisation:

$$\alpha_D^{20} = +35{,}88^0, \quad [M]_D^{20} = +48{,}86^0.$$

Von einer Fraktion, welche um einige Grade niedriger siedete als die vorhergehende, wurden ebenfalls die physikalischen Konstanten bestimmt und dabei folgende Resultate erhalten:

Fraktion Va: Sdp. 177°—178°, 744 mm.

Analyse: 0,1957 gr Substanz gaben 0,6312 gr CO_2 und 0,2094 gr H_2O.

Für $C_{10}H_{16}$: Ber. 88,16 % C, 11,84 % H.
Gef. 88,00 % C, 11,97 % H.

Spez. Gewicht: $d_4^{20} = 0{,}83934$.

Refraktion:

	n_D	n_α	n_β	n_γ
Gefunden:	1,482594	1,479455	1,492746	1,501818

	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gefunden:	46,303	46,041	47,131	47,866	1,090	1,825
Ber. $C_{10}H_{16}$ $\overline{2}$	45,246	44,979	45,868	46,399	0,889	1,420
EM	1,057	1,062	1,263	1,467	0,201	0,405
EΣ	0,776	0,780	0,928	1,077	22,6 %	28,5 %

Polarisation:

$$\alpha_D^{20} = +19{,}396^0, \quad [M]_D^{20} = +26{,}414^0.$$

Eine im Vakuum ebenfalls über Kalium destillierte Fraktion wies folgende physikalische Konstanten auf:

Fraktion Vb: Sdp. 59°—60°, 12 mm.

Analyse: 0,1634 gr Substanz gaben 0,5275 gr CO_2 und 0,1747 gr H_2O.

Für $C_{10}H_{16}$: Ber. 88,16 % C, 11,84 % H.
Gef. 88,07 % C, 11,96 % H,

Spez. Gewicht: $d_4^{20} = 0{,}84275$.

Refraktion:

	n_D	n_α	n_β	n_γ
Gefunden:	1,48201	1,478383	1,491779	1,500275

	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gefunden:	46,068	45,772	46,863	47,548	1,091	1,776
Ber. $C_{10}H_{16}\overline{\overline{2}}$	45,246	44,979	45,868	46,399	0,889	1,420
EM	0,822	0,793	0,995	1,149	0,202	0,356
EΣ	0,604	0,582	0,730	0,844	22,72 %	25,07 %

Versuch zur Darstellung der Hydrobromide [1] der Fraktionen 177°—178° und 181°—182°.

10 beziehungsweise 15 gr der betreffenden Fraktionen wurden in der erforderlichen Menge Eisessig gelöst und hierzu unter guter Kühlung eine gesättigte Auflösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Überschuss zugefügt, dann das Gemisch in Eiswasser gegossen. Die erwartete Ausscheidung des Hydrobromids trat aber nicht ein. Bei längerem Stehen färbte sich das Reaktionsprodukt schwärzlich.

Ein Kontrollversuch mit Limonen, unter den ganz gleichen Bedingungen ausgeführt, verlief positiv.

Versuch zur Darstellung der Nitrosochloride. [2]

Von den gleichen Fraktionen wurden je weitere 5 ccm mit einem Gemisch von 11 ccm frisch bereitetem Äthylnitrit [3] und 12 ccm Eisessig versetzt. Hierzu wurde unter guter Kühlung in kleinen Portionen 6 ccm einer Mischung von konz. Salzsäure und der gleichen Menge Eisessig eingetragen. Zur Abscheidung eines eventuell sich gebildeten Reaktionsproduktes wurden nachträglich noch einige ccm Methylalkohol hinzugegeben, doch konnte daraus auch nach mehrtägigem Stehenlassen kein Nitrosochlorid erhalten werden, während ein Parallelversuch mit Limonen sofort das entsprechende Additionsprodukt ergab.

Versuch zur Darstellung der Tetrabromide. [4]

Kleinere Portionen von den vorgehend untersuchten Fraktionen wurden in der mehrfachen Menge Eisessig gelöst und unter Kühlung tropfenweise Brom zugefügt, indessen schieden sich auch

[1] Wallach, A. *239* (1887) 3.
[2] Wallach, A. *252* (1889) 109.
[3] Wallach, A. *253* (1889) 251.
[4] Wallach, A. *239* (1887) 3.

hier keine Tetrabromide aus, wohl aber trat eine Zersetzung unter Dunkelfärbung und Abspaltung von Bromwasserstoff ein, während ebenfalls wieder derselbe Versuch, mit Limonen angesetzt, zu dem gewünschten Limonentetrabromid vom Schmelzpunkt 104°—105° führte.

Prüfung der Fraktionen mit dem Baeyer'schen Reagens[1]) auf Terpinen.

Je einige ccm der Fraktionen wurden mit dem Beckmann-schen Chromsäuregemisch (6 Teile Natriumbichromat, 5 Teile Schwefelsäure und 30 Teile Wasser) geschüttelt. Zu einer Abscheidung von braunen Flocken, wie dies beim Terpinen der Fall ist, kam es jedoch nicht.

Diese Reaktion wurde ausgeführt, um auch den eventuellen Einwand zu widerlegen, dass mein durch Ringschluss entstandener Kohlenwasserstoff terpinenhaltig sein könnte, da die Siedepunkte des Terpinens und meines Körpers fast die gleichen sind und auch das Terpinen nach seiner Konstitution (konjugierte Doppelbindung) ähnliche optische Eigenschaften (Refraktion) besitzt.

Hydrierung des Kohlenwasserstoffes vom Siedepunkt 181°-182° nach Sabatier und Senderens.

a) Bereitung des Katalysators.

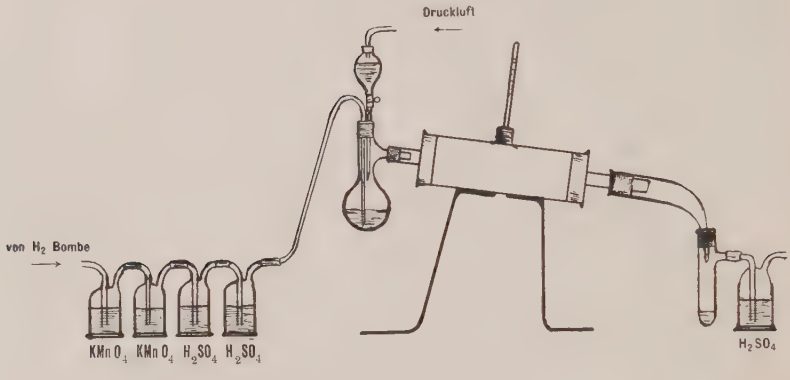
Asbestwolle wurde in einem Porzellantiegel längere Zeit geglüht, daraufhin mehrmals mit verdünnter Salzsäure gekocht und dann bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit heissem Wasser gewaschen. Die auf solche Art gereinigte Asbestwolle wurde nun mit einer konzentrierten Lösung von Nickelnitrat getränkt und zur Umwandlung des Nickelnitrats in Nickeloxyd einige Stunden der Glühhitze ausgesetzt. Mit dieser Asbestwolle, welche nun vollständig mit fein verteiltem Nickeloxyd durchsetzt war, wurde dann eine Verbrennungsröhre beschickt.

Die Reduktion zum Katalysator wurde im elektrischen Ofen ausgeführt im lebhaften Wasserstoffstrome bei 350° C solange, bis in der Vorlage nicht die geringste Spur von Reaktionswasser mehr zur Abscheidung gelangte. Nach beendigter Reduktion wurde die nun zur Hydrierung gebrauchsfertige Röhre bis zu ihrer weiteren Verwendung unter beidseitigem Chlorcalciumabschluss aufbewahrt.

---

[1]) B. 27 (1894) 815.

b) Hydrierung.



Zur Hydrierung des Terpenkohlenwasserstoffes verwendete ich vorstehend skizzierte Apparatur.

Die zu reduzierende Substanz befindet sich in einem 50 ccm fassenden Destillierkölbchen, welches dem Reduktionsrohr vorgeschaltet ist. Das Kölbchen selbst taucht in ein Ölbad, welches konstant auf 150° gehalten wird. Der vorher vermittelst Kaliumpermanganat und konz. Schwefelsäure gereinigte und getrocknete Wasserstoff wird durch ein dünn ausgezogenes Glasröhrchen, welches bis an den Boden des Kölbchens reicht, durch den Kohlenwasserstoff geleitet, wo er sich mit dessen Dampf mischt und dann in das Reduktionsrohr des elektrischen Ofens eintritt. Die Temperatur des Ofens wird auf 180° C gehalten.

Die Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes ist so reguliert, dass in den vorgeschalteten Waschflaschen die auftretenden Blasen noch gut gezählt werden können (etwa 1—2 Blasen pro Sekunde).

Die verdampfte Substanz wird von Zeit zu Zeit dadurch ersetzt, dass dem Kölbchen durch einen Tropftrichter jeweils wieder etwas Kohlenwasserstoff zugeführt wird.

Es hatte sich hiebei herausgestellt, dass der Druck des Wasserstoffes im Kölbchen so hoch war, dass beim Öffnen des Trichterhahnes der Wasserstoff durch den Trichter austrat, und so den Zufluss neuer Substanzmenge verhinderte. Diesem Übelstand wurde dadurch abgeholfen, dass die Flüssigkeit im Tropftrichter vermittelst Druckluft unter erhöhten Druck gesetzt wurde.

Das Reduktionsprodukt ist eine wasserklare Flüssigkeit von schwach ligroinähnlichem Geruch, welche zwischen 172°—180°

siedet. Eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat und Natriumkarbonat (Baeyer'sches Reagens auf Doppelbindungen) wird durch diese Flüssigkeit nicht mehr entfärbt.

Analyse: 0,1980 gr Substanz gaben 0,6282 gr CO_2 und 0,2432 gr H_2O.

Für $C_{10}H_{20}$: Ber. 85,62 % C, 14,38 % H.
Gef. 86,55 % C, 13,74 % H.

Die Analysenresultate stimmen nicht auf einen vollständig hydrierten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$. Immerhin hat die Untersuchung vermittelst des Baeyer'schen Reagenses ergeben, dass das Vorhandensein von unhydrierten oder nur teilweise hydrierten Terpenen auszuschliessen ist; es ist deshalb anzunehmen, dass die gefundenen Analysenresultate bedingt waren durch Beimengungen anderweitiger Kohlenwasserstoffe, welche gegenüber dem Baeyer'schen Reagens widerstandsfähig sind.

Untersuchungen, welche von O. Skita und H. Ritter über die Hydrierung von Terpenen nach Sabatier und Senderens ausgeführt worden sind, lassen darauf schliessen, dass eine absolute Hydrierung wegen der entgegenwirkenden Dehydrierung praktisch eine Unmöglichkeit ist. Diese Autoren[1]) äussern sich darüber wie folgt:

»Die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe ist auf eine quantitativ kleine, in ihrem Effekt aber sehr weitgehende Dehydrierung zurückzuführen. Die Neigung, Wasserstoff abzuspalten, nimmt mit der Reaktionstemperatur zu, bleibt aber in keiner Weise, also auch nicht unter den besten Reduktionsbedingungen, vollständig aus.«

Nach diesen Autoren liegt der Hydrierung nach Sabatier und Senderens eine reversible Reaktion zu Grunde, neben der pyrogenen Wasserstoffanlagerung geht noch beständig der pyrogene Prozess der Wasserstoffabspaltung vor sich, der nur bei einer bestimmten Temperatur und genügender Wasserstoffzufuhr sein Minimum erreicht. Auch die katalytisch noch energischer hydrogenisierend wirkenden Platinmetalle, zeichnen sich zugleich auch durch die grosse Fähigkeit, dehydrogenisierend zu wirken, aus.

Skita erwähnt in seinem Buch »Ueber katalytische Reduktion organischer Verbindungen«, dass ein zu langsamer Wasserstoffstrom zu kleine Wasserstoffmengen mit den Dämpfen der Reduk-

[1]) B. 44 (1911) I, 668.

tionssubstanz in Berührung bringe, und diese zu lange Zeit mit dem heissen Katalysator in Verbindung lässt, wodurch eine Zersetzung der Substanz befördert wird.

Es ist deshalb einleuchtend, dass sich in dem Reduktionsprodukt die beiden beständigsten Systeme vorfinden müssen, das vollständig hydrierte und das beständigste dehydrierte Produkt.

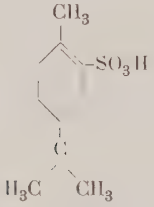
Für die Feststellung der Struktur des Kohlenstoffgerüstes des angewandten Terpens wäre es nun in diesem Falle von Bedeutung, in dem Reduktionsprodukt Cymol nachweisen zu können; dadurch wäre bewiesen, dass aus dem offenen Terpen durch Ringschluss ein Terpen der Cymolreihe erhalten wird. In der Tat ist es mir gelungen, aus dem Hydrierungsprodukt grosse Mengen Cymol als das Bariumsalz der Sulfosäure zu isolieren.

Die erhaltenen Analysenresultate geben uns über die quantitative Zusammensetzung des Gemisches Aufschluss. Sie entsprechen einer Mischung von 24% Cymol und 76% Hexahydrocymol

Ber. für: $\left.\begin{matrix} 24\,\% & C_{10}H_{14} \\ 76\,\% & C_{10}H_{20} \end{matrix}\right\}$ 86,55 % C, 13,45 % H.

Gef.: 86,55 % C, 13,74 % H.

Cymolsulfosaures Barium.



10 gr der hydrierten Substanz wurden mit 10 gr Schwefelsäure von 14% SO_3 Gehalt während 8 Stunden in einer Flasche auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Um Verharzung zu vermeiden, verdrängte ich die Luft in der Flasche durch Wasserstoff. Beim Mischen des Öles mit der Schwefelsäure nahm dasselbe eine rötlichgelbe Färbung an. Der Flascheninhalt wurde nun auf Eis gegossen, dabei schlug die Farbe des Öles in hell rosa um, bei stärkerer Verdünnung durch das Schmelzwasser des Eises verschwand allmählich diese Färbung.

Das als Öl abgeschiedene Hexahydrocymol wurde nun im Scheidetrichter von der sauren wässerigen Lösung der Cymolsulfosäure

abgehoben, die Lösung selbst mit Bariumcarbonat gesättigt und vom ausgeschiedenen Bariumsulfat sowie überschüssigem Bariumcarbonat abgenutscht. Nach mehrmaligem gründlichem Auswaschen des Niederschlages mit siedend heissem Wasser wurden Filtrat und Waschwasser zusammen eingeengt und zur Kristallisation gestellt. Nach kurzer Zeit setzten sich in grosser Ausbeute schöne weisse perlmutterglänzende Blättchen von cymolsulfosaurem Barium ab. Dieses Bariumsalz reinigte man durch Umkristallisation aus heissem Wasser, und trocknete es dann bei Zimmertemperatur zwischen Fliesspapier.

Kristallwasserbestimmung

0,3008 gr Analysensubstanz wurden im Trockenschrank bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und erhielt so 0,2750 gr wasserfreies Bariumsalz.

Gewichtsabnahme = 0,0258 gr = 8,58 % H_2O.

Berechnet für:

$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3\ H_2O$ = 8,74 % H_2O.

Bariumbestimmung.

a) 0,2750 gr wasserfreies Bariumsalz wurden mit conc. Salpetersäure unter Zugabe eines Tropfens Schwefelsäure abgeraucht. Der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen, aufgekocht, filtriert und mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen, sodann das Filter samt Inhalt im Platintiegel verbrannt und bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Man erhielt so:

0,1139 gr $BaSO_4$ entsprechend (für wasserfreie Substanz):

24,35 % Ba

Berechnet für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$ 24,36 % Ba

Auf die wasserhaltige Substanz bezogen wurde gefunden:

22,26 % Ba

Berechnet für:

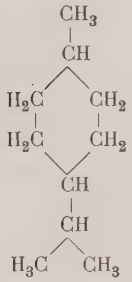
$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3\ H_2O$: 22,23 % Ba

b) 0,3304 gr wasserhaltige Substanz ergaben auf die gleiche Weise analysiert: 0,1260 gr Ba SO_4

entsprechend: 22,44 % Ba

berechnet: 22,23 % Ba.

Hexahydrocymol



Das durch die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Sulforierung nicht angegriffene Hexahydrocymol wurde durch Schütteln mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen, dann in Ätherlösung über geglühtem Glaubersalz getrocknet und destilliert.

Die Verbrennung des bei 169° bis 173° übergehenden farblosen Kohlenwasserstoffes ergab folgende Werte:

0,1922 gr Substanz gaben:
0,6041 gr CO_2 und 0,2476 gr H_2O
Für $C_{10}H_{20}$ Ber.: 85,62 % C, 14,38 % H.
Gef.: 85,74 % C, 14,41 % H.

Oxydation des $\Delta^{3,8(9)}$p-Menthadiens mit Kaliumpermanganat.

Der oxydative Abbau dieses Kohlenwasserstoffes wurde nach demselben Gange ausgeführt wie beim 3-Methylpulegen, es wurde ebenfalls eine 2%ige Lösung verwendet. Aus dem wässerigen Filtrate des Oxydationsproduktes wurden weder bei der Wasserdampfdestillation noch bei der alkalischen Aetherextraktion Abbaukörper erhalten, hingegen konnte man aus dem angesäuerten Filtrate neben Oxalsäure, Kohlensäure und Essigsäure durch Ausäthern eine ölige Säure gewinnen. Diese liess sich unter 12 mm Druck bei 170° bis 240° überdestillieren, wobei die letzten Fraktionen in der Vorlage zu einer teigartigen Masse erstarrten, welche nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroinlösung Kristalle vom Schmelzpunkt 83,5° bis 84° ergaben, über deren Untersuchung weiter unten noch berichtet wird. Die ölig bleibenden Anteile des Destillates, welche noch weitere Mengen des Körpers vom Schmelzpunkt 83,5° bis 84° enthielten, wurden nach Abscheidung

derselben mit Semicarbazidchlorhydrat versetzt; doch gelang es nicht, daraus ein Semicarbazon zu erhalten.

Der bei 83,5° bis 84° schmelzende Körper erwies sich als β-Methyladipinsäure. Dies ging erstens hervor aus dem Schmelzpunkt dieses Körpers mit β-Methyladipinsäure bekannter Herkunft und zweitens aus der Verbrennungsanalyse.

Verbrennung:

I. 0,1252 gr Substanz gaben:
0,2412 gr CO_2 und 0,0856 gr H_2O.
II. 0,1398 gr Substanz gaben:
0,2688 gr CO_2 und 0,0934 gr H_2O

Gef. I. 52,56 % C, 7,66 % H.
Gef. II. 52,46 % C, 7,48 % H.
Ber. $C_7H_{12}O_4$ 52,48 % C, 7,55 % H.

Darstellung und Analyse des Kupfersalzes der β-Methyladipinsäure.

Das Kupfersalz wurde erhalten durch Umsetzung von β-methyladipinsaurem Natrium mit Kupferacetat als eine weissgrüne Fällung die bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Zur Analyse wurde die Substanz im Bombenrohr mit Salpetersäure verbrannt und dann zur Trockne verdampft. Nach dem Wiederlösen wurden noch 2 — 3 Volumprozent 58 %ige Salpetersäure zugegeben und das Kupfer bei 50°, 0,2 Ampère und zirka zwei Volt elektrolytisch abgeschieden. Nachdem eine kleine Probe der Flüssigkeit mit Ferrocyankalium keine Braunfärbung mehr ergab, wurde ohne den Strom zu unterbrechen die Säure unter den üblichen Vorsichtsmassregeln allmählich verdrängt und die Gitterelektrode mit Alkohol und Aether abgespühlt, getrocknet und gewogen.

0,5572 gr Substanz ergaben:
0,1510 gr Cu = 27,1 %
Ber. für $C_7H_{10}O_4 + H_2O$ = 26,5 %

Untersuchung der höher siedenden Fraktionen.

(Siedep. 11 mm 160° — 210°).

Bei der Destillation des mit Phosphorpentachlorid chlorierten Citronellals erhält man, wie aus den diesbezüglichen Tabellen her-

vorgeht, in grösserer Menge (zuweilen bis zu 50 % und mehr) ein dickes Öl, welches bei 11 mm Druck zwischen 160° bis 210° überging. Eben dieses Produkt habe ich auch erhalten, als ich das Chlorid zur Salzsäureabspaltung mit Pyridin behandelte und die niedersiedenden Anteile aus dem Reaktionsprodukt mit Wasserdampf abblies. Die hochsiedenden Anteile verblieben als Rückstand im Destillationskolben als eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Ölschicht. Wie die niedern Fraktionen, erwies sich auch diese Substanz als schwach chlorhaltig (Beilstein'sche Halogenprobe).

Zur Reinigung wurden nun diese höhern Fraktionen sowohl über Natrium als auch über Kalium destilliert und chlorfrei erhalten. Sie gingen immer innerhalb weiter Grenzen (160° bis 190° unter zirka zehn Millimeter Druck) über. Hierbei konnte wieder beobachtet werden, dass die über Natrium destillierten Produkte gelbe Farbe zeigten, während die über Kalium destillierten fast farblos erhalten wurden. Da bei der Fraktionierung dieses Körpers bei 180° bis 182° grössere Mengen übergingen, wurden diese zur Analyse verwendet; doch sei bemerkt, dass diese Anteile bei einer nochmaligen Destillation wieder innerhalb grösseren Grenzen destillierten.

Man erhielt so bei Verbrennungen von Substanzen, welche durch Aufarbeitung von verschiedenem Material gewonnen wurden, folgende Prozentzahlen:

% C	% H
85,48	11,93
85,61	12,02
86,35	11,96
85,79	12,55
86,58	12,07

Aus diesen Analysen geht hervor, dass diese Substanzen sauerstofthaltig waren; immerhin ist der Sauerstoffgehalt so gering, dass man annehmen muss, es handle sich um ein Gemisch von Kohlenwasserstoff und einem sehr beständigen Oxyd, das bei der Natrium- und Kaliumdestillation nicht angegriffen worden ist. Da der hohe Siedepunkt einen bimolekularen Körper vermuten liess, wurde von der am wenigsten sauerstoffhaltigen Fraktion eine Molekulargewichtsbestimmung (nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung) ausgeführt:

Gefrierpunkt von reinem Benzol		3,68
Abgewogene Substanzmenge	p =	0,2806 gr
Menge des Lösungsmittels (Benzol)	L =	11,4582 gr
Gefrierpunkt der Lösung (im Mittel)		3,23
	Depression Δ =	0,45

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht nach der Formel:

$$M = k \frac{100\ p}{L\ \Delta} \text{ zu } 277{,}5$$

Berechnet für $C_{20}H_{32}$ = 272,36.
Berechnet für $C_{20}H_{34}O$ = 290,37.

Damit ist erwiesen, dass die im Gemisch vorhandenen Körper jedenfalls bimolekularer Natur sein müssen.

Von einer unter 11 mm Druck bei 181° siedenden Fraktion wurden die Dichte und die optischen Konstanten bestimmt und dabei nachfolgende Resultate erhalten:

$$d^{20} = 0{,}91372.$$

Polarisation:

$$[\alpha]_D^{20} = +\ 2{,}36^0 \quad [M]_D^{20} = +\ 6{,}44^0.$$

Refraktion:

	n_D	n_α	n_β	n_γ
Gefunden:	1,4931	1,4898	1,5008	1,5037

	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gefunden:	86,640	86,143	87,787	88,223	1,645	2,080
für $C_{20}H_{32}$ $\overline{2}$	87,023	86,586	88,087	89,013	1,501	2,427
EM	− 0,383	− 0,443	− 0,300	− 0,790	+ 0,144	− 0,347
E Σ	− 0,141	− 0,163	− 0,110	− 0,290	9,59 %	14,29 %

Ich habe in vorstehender Tabelle die Molekularrefraktionen auf $C_{20}H_{32}|\overline{\overline{2}}$ berechnet, da die Analysenresultate am besten auf einen Körper dieser Zusammensetzung stimmen und der sauerstoffenthaltende Körper nur in kleinen Mengen vorhanden ist; die kleinen spez. Exaltationen können die Folge dieser Verunreinigung sein.

Versuch zur Reinigung des Kohlenwasserstoffes mit Ferrocyanwasserstoffsäure.

Da ich nach den Ergebnissen der Elementaranalyse vermutete, der Kohlenwasserstoff könne ein Diterpenoxyd enthalten, versuchte ich dieses mit Ferrocyanwasserstoffsäure zu isolieren. Denn nach Baeyer und Villiger[1]) können Terpenoxyde mit Ferrocyanwasserstoffsäure feste Verbindungen bilden, was z. B. beim Cineol äusserst leicht geschieht.

So wurden nach Vorschrift dieser Autoren 3,5 gr Ferrocyanwasserstoffsäure in 20 ccm Wasser gelöst, 50 ccm 10%ige Salzsäure und 15 gr des Diterpengemisches zugesetzt, dann geschüttelt, doch erhielt man dabei auch nach dem Stehenlassen keine Abscheidung.

Versuch zur Darstellung eines Hydrochlorids.

10 gr der hochsiedenden Diterpenfraktion wurden in 20 ccm absolutem Äther gelöst, dann unter guter Kühlung (mit einer Eiskochsalzmischung) trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Ein Niederschlag bildete sich nicht, selbst nach längerem Stehenlassen. Auch nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum konnten keine Kristalle eines Hydrochlorids erhalten werden.

Versuch zur Darstellung eines Bromids.

5 gr derselben Fraktion wurden in 15 ccm absolutem Äther gelöst und unter starker Kühlung tropfenweise Brom hinzugegeben. Das Brom wurde jeweils sofort entfärbt. Das Reaktionsprodukt wurde nun 24 Stunden sich selbst überlassen, dabei trat unter Bromwasserstoffabspaltung Zersetzung ein. Auch hier konnte kein fester Körper isoliert werden.

[1]) B. 34, (1901) 2690.

Hydrierung des Diterpengemisches.

Zur weitern Aufklärung des beigemengten sauerstoffhaltigen Körpers wurde das Gemisch der Hydrierung nach Sabatier und Senderens unterworfen; hierzu bediente ich mich derselben Apparatur, wie dies bei der Hydrierung des $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadiens beschrieben worden ist. Um ohne Überhitzung eine Verdampfung zu ermöglichen, habe ich die Substanz auf Tonscherben tropfen lassen, die sich in einem Destillationskölbchen befanden, das seinerseits in ein Ölbad von 200° eintaucht. Die Hydrierung wurde bei einer Ofentemperatur von 180°—200° ausgeführt, also bei einer Temperatur, die erheblich niedriger ist als der Siedepunkt der angewandten Substanz. Das Reduktionsprodukt ist eine farblose Flüssigkeit und siedet unter 11 mm Druck bei 185°—190°. Verdünnte Bromlösung wurde durch dieses Produkt nicht entfärbt.

Verbrennung:

0,2535 gr Substanz gaben:

0,7932 gr CO_2 und 0,2960 gr H_2O.

85,36 % C und 13,07 % H.

Die hydrierte Substanz ist immer noch sauerstoffhaltig.

Die grosse Beständigkeit der sauerstoffhaltigen Fraktion gegen Natrium und Kalium und die Tatsache, dass der Sauerstoff selbst der Hydrierung standgehalten hat, lässt sich nur damit erklären, dass das im Molekül vorhandene Sauerstoffatom an zwei Kohlenstoffatome gebunden sein muss (Ätherbindung). Aus diesen Gründen und aus den Analysenresultaten des unhydrierten und hydrierten Materials geht mit grosser Sicherheit hervor, dass die untersuchte hochsiedende Fraktion eine Mischung von Diterpenkohlenwasserstoff mit Diterpenoxyd darstellt. Auch die Molekulargewichtsbestimmung, deren gefundener Wert zwischen den für $C_{20}H_{32}$ und $C_{20}H_{34}O$ berechneten liegt, kann als weiterer Beweis für diese Ansicht herangezogen werden.

Kurze Zusammenstellung der Resultate.

I. Teil.

1. Während bei verschiedenen Versuchen durch Einwirkung von Methylmagnesiumhalogeniden auf gereinigtes Pulegon, Gemische von tertiärem Alkohol und Kohlenwasserstoff entstanden, gelang es einmal, den unbeständigen tertiären Alkohol, das 3-Methyl-Pulegol(3), rein zu erhalten.

2. Das 3-Methyl-Pulegol(3) ist eine gelbliche schwach mentholartig riechende Flüssigkeit vom Sp. Gew. $d_4^{20} = 0{,}9109$ und vom Sdp. 93°-94° bei 10,5 mm. Der Alkohol spaltet äusserst leicht Wasser ab.

3. Versuche, den Kohlenwasserstoff, das 3-Methylmenthadien, durch Versetzung des Grignard'schen Produktes mittelst Schwefelsäure verschiedener Konzentration und Ammonchlorid zu erhalten, ergaben keine befriedigende Resultate. (Das Produkt war stets mit dem tertiären Alkohol verunreinigt.) Hingegen erwies sich als erfolgreich, das Zersetzungsprodukt des Grignard'schen Salzes mit wasserabspaltenden Mitteln zu behandeln; als solche wurden verwendet: Ameisensäuse, Kaliumbisulfat und entwässerte Oxalsäure. Die besten Resultate aber (nämlich quantitative Ausbeute an Kohlenwasserstoff) ergab sich bei der Anwendung von Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat.

4. Das 3-Methylmenthadien hat folgende physikalische Daten: Sdp. $61{,}2^0 - 61{,}9^0$ (bei 10,5 mm), $d_4^{20} = 0{,}8349$ $n_D^{20} = 1{,}47015$ $M_D = 50{,}12$ $[\alpha]_D^{20} = -115{,}13^0$.

5. Bei der Oxydation des 3-Methylmenthadiens mit 4 %iger Kaliumpermanganatlösung erhielt man neben Essigsäure Oxalsäure und Aceton:

a) Eine feste Säure vom Schmp. 149°, die kein Semicarbazon ergab; die Resultate der Elementaranalyse lassen auf einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_9H_{16}O_3$ schliessen. Diese Säure wurde nur in kleiner Menge erhalten, weshalb die Konstitution nicht ermittelt werden konnte. Bei Verwendung von 2 %iger Kaliumpermanganatlösung wurde dieser Körper nicht mehr erhalten.

b) In grösserer Menge γ-Methyl-δ-acetyl-valeriansäure, identifiziert durch die Elementaranalyse, den Sdp. 160°—164° bei 12 mm und das Semicarbazon vom Schmp. 150°. Die Säure wird in besserer Ausbeute erhalten bei Verwendung von 2 %iger Kaliumpermanganatlösung statt 4 %iger.

6. Bei der Ozonisation des 3-Methylmenthadiens erhält man die γ-Methyl-δ-acetyl-valeriansäure in grosser Ausbeute, die reinsten Produkte bei Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel.

7. Bei der Ozonisation entsteht auch ein Aldehyd, der mit alkalischer Silberlösung oxydiert in sehr geringer Menge eine ölige Säure liefert; wird jedoch die Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung ausgeführt, so wird eine Säure erhalten, die identisch ist mit der γ-Methyl-δ-acetyl-valeriansäure.

8. Bei der pyrogenen Zersetzung des Ozonides im Vakuum erhält man unter teilweiser Verkohlung ebenfalls die genannte Ketonsäure.

9. Die γ-Methyl-δ-acetyl-valeriansäure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ausser CO_2 und Essigsäure keine fassbaren Säuren.

10. Die Resultate des oxydativen Abbaues und die Ergebnisse der optischen Untersuchung berechtigen zu der Annahme, dass der untersuchte Kohlenwasserstoff mit grosser Wahrscheinlichkeit ein $\Delta^{2,4\,(8)}$3-Methylmenthadien ist.

II. Teil.

1. Citronellal wurde chloriert mit Thionylchlorid, Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid, in Ligroin- und in Ätherlösung, Ein beständiges Chlorid konnte nicht erhalten werden; schon bei der Vakuumdestillation der Reaktionsprodukte wurde Salzsäure abgespalten. Bei Verwendung von Phosphortrichlorid scheint zur Hauptsache eine wasserlösliche organische Phosphorverbindung entstanden zu sein. Am vorteilhaftesten erwies sich, die Chlorierung mit Phosphorpentachlorid in Ätherlösung vorzunehmen.

2. Salzsäure wurde abgespalten mit Pyridin, Chinolin, methylalkoholischem Kali und mit Natriumäthylat, dabei erhielt man Kohlenwasserstoffe, die immer noch geringe Mengen von Chlor festhielten. Am geeignetsten erwies sich Pyridin, da bei Anwendung dieses Körpers die grösste Ausbeute an niedrig siedenden Produkten erhalten wurde; doch war hierfür eine wiederholte Behandlung mit Pyridin erforderlich und die Produkte enthielten stets noch Spuren von Chlor.

3. Zur vollständigen Entchlorung wurden Versuche angestellt mit: amalgamiertem Aluminium, molekularem Silber, Destillation über Natrium und Kalium. Sowohl Kalium wie Natrium ergaben

chlorfreie Produkte, unterschieden sich aber dadurch von einander, dass die mit Kalium erhaltenen Kohlenwasserstoffe vollständig farblos waren, hingegen die mit Natrium gelb gefärbt. Die andern angewandten Abspaltungsmittel hatten mehr oder weniger Verharzung verursacht; mit molekularem Silber war die Verharzung vollständig.

4. Die fraktionierte Destillation des chlorfreien Materials ergab ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen der Terpen- und Diterpenreihe.

5. Die refraktometrischen Untersuchungen der in geringen Mengen erhaltenen Fraktionen von 160°—166° lassen auf eine Mischung von Linaloolen und Cyklolinaloolen schliessen.

6. In den Fraktionen 170°—182° konnte einwandfrei chemisch und refraktometrisch, $\Delta^{2,8(9)}$-p-Menthadien (Sdp. 170° bis 171°) und $\Delta^{3,8(9)}$-p-Menthadien (Sdp. 180° — 181°) nachgewiesen werden.

7. Versuche, aus den Fraktionen 177°—178° und 181°—182° Hydrobromide, Nitrosochloride und Tetrabromide darzustellen, verliefen negativ, desgleichen die Prüfung auf Terpinen.

8. Die Fraktion 181°—182° ($\Delta^{3,8(9)}$-p-Menthadien) wurde nach Sabathier und Senderens hydriert, dabei erhielt man eine Mischung von 24% Cymol und 76% Hexahydrocymol. Das Cymol wurde in die Cymolsulfosäure übergeführt, deren Bariumsalz analysiert wurde. Durch diese Cymolbildung ist der erfolgte Ringschluss und der Charakter des gebildeten Terpens als ein p-Menthadien einwandfrei nachgewiesen.

9. Die Oxydation des $\Delta^{3,8(9)}$-p-Menthadiens vom Siedepunkt 181°—182° lieferte die β-Methyladipinsäure, wodurch die 3(4) Stellung der einen Doppelbindung bewiesen ist. Die β-Methyladipinsäure wurde identifiziert durch den Mischschmelzpunkt und die elektrolytische Kupferbestimmung des Cu-Salzes.

10. Für die Exaltationen der Molekularrefraktion und Dispersion des $\Delta^{3,8(9)}$-p-Menthadiens wurden Werte erhalten, die zwischen denjenigen liegen, wie sie von Auwers und Eisenlohr (siehe Seite 52 und 53) für das α-Methylstyrol und das p-Methyl-α-Methylstyrol gefunden wurden. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an zum Vergleich herangezogenen gleich gebauten sauerstoffhaltigen Verbindungen.

11. Der Eintritt einer paraständigen Methylgruppe erhöht die Exaltation der spezifischen Refraktion und Dispersion bei Körpern mit konjugierten Doppelbindungen und zwar ist diese Erhöhung

wesentlich grösser, wenn die Methylgruppe in ein Molekül eingeführt wird, das ausser der konjugierten Doppelbindung noch ein System neutral konjugierter Doppelbindungen enthält.

12. Zum Vergleich mit den von mir gefundenen optischen Konstanten wurden die von anderen Autoren erhaltenen Werte herangezogen, dieselben wurden sämtliche neu berechnet. (Siehe Seite 56 und 57). Es wurde im Allgemeinen gute Übereinstimmung gefunden; vollkommen decken sich meine Werte mit denjenigen von Semmler und Rimpel. (Siehe Seite 49 und 56).

13. Bei der Untersuchung der hochsiedenden Fraktionen 180^0 bis 182^0 (11 mm) konnte ein Gemisch von Diterpen und wenig Diterpenoxyd festgestellt werden, was durch die Analyse, Molekulargewichtsbestimmung, optische Untersuchung und Hydrierung bestätigt wird.

14. Versuche, das Oxyd aus dem Gemisch vermittelst Ferrocyanwasserstoffsäure abzuscheiden, führten zu keinem Resultat; ebensowenig konnte aus dem Gemisch weder ein Bromid noch ein Hydrochlorid erhalten werden. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Gemisches lassen darauf schliessen, dass das beigemischte Oxyd identisch ist mit dem von F. W. Semmler und H. G. Jonas erhaltenen Dicitronelloxyd.

Curriculum vitae.

Ich, Alfred Edwin Abegg, wurde am 29. April 1884 zu Horgen (Kanton Zürich) geboren, als Sohn des Fabrikanten Joh. Jak. Abegg von Horgen und der Susanna Margareta Abegg geb. Jaun aus Meiringen (Kanton Bern). Ich besuchte zuerst die Schulen meiner Heimatgemeinde und nach einjährigem Aufenthalt in der französischen Schweiz die technische Abteilung der Kantonsschule Zürich vom Frühjahr 1899 bis Frühjahr 1902, und das Institut Konkordia von Dr. R. und E. Bertsch vom Frühjahr 1902 bis Herbst 1903, worauf ich die Aufnahmeprüfung an die Eidgenössische Technische Hochschule bestand. An dieser besuchte ich als regulärer Studierender die chemisch-technische Abteilung vom Oktober 1903 bis August 1907. Nach einjähriger Tätigkeit im väterlichen Geschäft (Bleicherei und Appretur) immatrikulierte ich mich im Herbst 1908 an der Philosophischen Fakultät (mathematisch-naturwissenschaftliche Abteilung) der Universität Basel. Mein Studium an dieser Hochschule hatte verschiedentlich grössere Unterbrechungen erlitten, so durch Tätigkeit im väterlichen Geschäfte. Durch einen in demselben erlittenen Unfall musste ich weiter ein Jahr in Spitalbehandlung zubringen und seit Ausbruch des Krieges bin ich wiederholt auf längere Zeit zum Grenzbesetzungsdienst eingezogen worden.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Universität Basel unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Rupe ausgeführt.

Während meines Studiums besuchte ich die Praktika und Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten.

Eidgenössische technische Hochschule Zürich:

Bamberger (Anorganische Chemie); Treadwell † (Analytische Chemie, chemisch-technische Analyse, Gasanalyse, Probierkunde);

Willstätter (Organische Chemie); Hill† (Organische Chemie); Hartwich† (Lebensmittelanalyse); Bosshard (Geschichte der Chemie bis zum Tode Lavoisiers); Grandmougin (Bleicherei, Färberei, Farbstoffe, künstliche organische Farbstoffe, Nahrungsgewerbe, Beleuchtungsindustrie); Lunge (anorgan.-chemische Technologie, Heizung); Weiss (Physik); Rudio (Höhere Mathematik); Grubenmann (Mineralogie, Petrographie); Weber (Mechanik und Maschinenlehre, Konstruktionsübungen, Feuerungsanlagen, industrielle Einrichtungen und Bauten); Platter (Soziale Theorien und Bewegungen); Stiefel† (Goethes Faust); Oechsli† (Schweizergeschichte 1798 bis Gegenwart); Wille (Militärpädagogik, Truppenausbildung).

Universität Basel:

Rupe (organische Experimentalchemie, hydrocycl. Verbindungen, Benzolchemie); Fichter (anorganische Chemie); Schmidt (Mineralogie); Hagenbach (Physik).

Allen diesen Herren spreche ich an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aus.